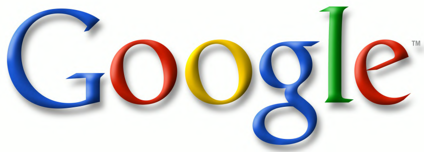
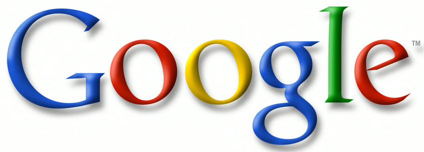






M. ROLOFF

GRUNDRISS DER PHYSIKALISCHEN CHEMIE

Georg Thieme
Leipzig.

Grundriss

der

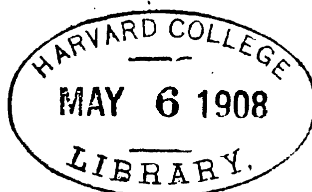
physikalischen Chemie

von

Dr. **Max Roloff,**
Privatdozent an der Universität Halle.

Mit 13 Abbildungen.

Leipzig 1907.
Verlag von Georg Thieme.



Druck von C. Grumbach in Leipzig.

Vorwort.

Die vorliegende Einführung in die physikalische Chemie bildet die Einleitung des von den Herren Prof. Dr. Richter und Prof. Dr. Koranyi im gleichen Verlage herausgegebenen Handbuchs der physikalischen Chemie und Medizin und hat durch freundliches Entgegenkommen des Herrn Verlegers auch gesondert erscheinen können.

Die Darstellung ist ursprünglich darauf berechnet, Medizinern die Grundlagen zum Verständnis der heutigen physikalisch-chemischen Methoden der Medizin an die Hand zu geben. Es ist aber mit Absicht nicht von vornherein auf die speziellen Bedürfnisse des Mediziners allein Rücksicht genommen, sondern die gesamte physikalische Chemie ist in den Bereich der Abhandlung gezogen. Denn einmal würde das Bild der physikalischen Chemie unvollständig sein, wenn gerade eben nur die Tatsachen gebracht würden, die in direkter Beziehung zu medizinischen Fragen stehen. Außerdem ist bei dem stetigen Fortschritt der physikalisch-chemischen Methoden in der Medizin gar nicht abzusehen ob nicht die Kenntnis weiterer Kapitel der physikalischen Chemie später für den Mediziner von Interesse werden kann.

Es wird somit das vorliegende kurze Lehrbuch auch Chemikern, Physikern, Technikern, überhaupt allen dienen können, welche im Besitze der allgemeinen physikalischen und chemischen Kenntnisse sich mit den Grundzügen der physikalischen Chemie bekannt machen wollen.

Herrn Dr. Aletter, welcher mich bei der Korrektur unterstützt und die Abfassung des Registers freundlichst übernommen hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Hagen-Westfalen, August 1907.

Dr. **Max Roloff.**

Inhaltsverzeichnis.

1. Abschnitt. Materie und Energie.

1. Kapitel. Allgemeine Eigenschaften der Materie. 1. Unzerstörbarkeit. 2. Raumerfüllung. 3. Volumeinheit. 4. Newtons Gesetz der Gravitation. 5. Gewicht. 6. Gewöhnliche Masseneinheit. 7. Gewöhnliche und absolute Einheit der Kraft. 8. Absolute Einheit der Masse. 9. Molekular-Attraktion. Seite 1.

2. Kapitel. Allgemeine Eigenschaften der Energie. 10. Bedeutung des I. Hauptsatzes der Thermodynamik. 11. Historisches über den I. Hauptsatz. 12. Die mechanische Energie. 13. Die Volum-Energie. 14. Die Wärme-Energie. 15. Messung der Temperatur. 16. Messung der Wärmemenge. 17. Mechanisches Wärme-Äquivalent. 18. Elektrische Energie. 19. Elektrisches Wärme-Äquivalent. 20. Licht-Energie. 21. Chemische Energie. 22. Latente Umwandlungs-Energie. 23. Temperaturkoëffizient der Umwandlungs-Energie. 24. Die Verschiebung des Energieproduktes. 25. Satz über Vermehrung der Entropie. 26. Ausnahmen vom Satz über Vermehrung der Entropie. 27. Arbeitsleistung beim Temperaturfall der Wärme. 28. Reversibler und irreversibler Vorgang. 29. Maximum der Entropie. 30. Maximale Arbeitsleistung. 31. Freie Energie. 32. Historisches über den II. Hauptsatz. Seite 6.

2. Abschnitt. Atom- und Molekulartheorie.

1. Kapitel. Atom-Theorie. 33. Grenzen der Teilbarkeit und Sichtbarkeit. 34. Gesetz der konstanten Proportionen. 35. Gesetz der multiplen Proportionen. 36. Gesetz der chemischen Äquivalente. 37. Historisches zur Atomtheorie. 38. Bestimmung des Atomgewichtes. 39. Einheit des Atomgewichtes. 40. Konstanz der Atomgewichte. 41. Numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten. 42. Das periodische System der Elemente. Seite 19.

2. Kapitel. Bildung von Molekülen. 43. Größe der chemischen Kräfte. 44. Natur der chemischen Kräfte. 45. Chemische Valenzen. 46. Anordnung der Atome im Molekül. 47. Gewöhnliche Isomerie (Metamerie). 48. Tautomerie. 49. Geometrische Isomerie. 50. Optische Isomerie. 51. Bestimmung des Molekulargewichts. 52. Polymerisationen. 53. Molekulargröße in den drei Aggregatzuständen. 54. Molekülverbindungen. Seite 27.

3. Kapitel. Atom- und Molekular-Volumen. 55. Atom-Volumen. 56. Molekular-Volumen. 57. Sterentheorie von Schröder. 58. Absolute Größe der Moleküle. Seite 42.

4. Kapitel. Emission und Absorption von Licht und andern elektromagnetischen Wellen in den Molekülen. 59. Allgemeines über die Emission. 60. Linien- und Banden-Spektra. 61. Absorption der Lichtwellen. 62. Chemische Lichtwirkungen. 63. Fluoreszenz und Phosphoreszenz. 64. Lichtbrechungsvermögen. 65. Dielektrisches Verhalten. 66. Drehung der Polarisationsebene. 67. Magnetische Drehung der Polarisationsebene. 68. Magnetische Eigenschaften. Seite 48.

5. Kapitel. Elektronentheorie. 69. Der Licht-Äther. 70. Elektronen. 71. Strahlung negativer Elektronen. 72. Theorie der Wirbelatome. 73. Strahlung positiver Elektronen. 74. Röntgenstrahlen. 75. Bildung und Eigenschaften von Gasionen. 76. Elektronenstrahlung der Metalle. 77. Leitfähigkeit der Flammengase. 78. Bildung von Gasionen durch chemischen Prozesse. Seite 62.

6. Kapitel. Radio-Aktivität. 79. Quellen der radioaktiven Strahlungen. 80. Zerfall der radioaktiven Atome. 81. Die Emanationen. 82. Die α-Strahlen. 83. Die β-Strahlen. 84. Die γ-Strahlen. 85. Die Energie der Radium-Strahlungen. Seite 70.

3. Abschnitt. Die Aggregat-Zustände der Materie.

1. Kapitel. Verdünnte Gase. 86. Zustandsgleichung der verdünnten Gase. 87. Regel von Avogadro. 88. Spezifische Wärmen der Gase. 89. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Gase. 90. Änderung der spezifischen Wärmen der Gase mit der Temperatur. 91. Arbeitsleistung bei isothermer Volumänderung der Gase. 92. Arbeitsleistung bei adiabatischer Volumänderung der Gase. Seite 77.

2. Kapitel. Komprimierte Gase. 93. Zustandsgleichung von van der Waals 94. Arbeitsleistung bei isothermer Volumänderung komprimierter Gase. 95. Arbeitsleistung bei adiabatischer Volumänderung komprimierter Gase. 96. Kritischer Zustand der Gase. 97. Regel vom geradlinigen Durchmesser. 98. Gleichung von Berthelot. 99. Zustandsgleichung für übereinstimmende Zustände. Seite 82.

3. Kapitel. Kinetische Theorie der Gase. 100. Grundvorstellungen. 101. Geschwindigkeit der Gasmoleküle. 102. Kinetische Begründung der Regel von Avogadro. 103. Energieinhalt der Gase. 104. Molekulare Weglänge, innere Reibung und Wärmeleitung der Gase. Seite 91.

4. Kapitel. Flüssiger Aggregatzustand. 105. Kinetische Theorie der Flüssigkeiten. 106. Druck bei Zusammenstoß der Flüssigkeitsmoleküle. 107. Binnendruck der Flüssigkeiten. 108. Kapillarerscheinungen. 109. Volumen der Flüssigkeiten. 110. Spezifische Wärme der Flüssigkeiten. 111. Innere Reibung der Flüssigkeiten. Seite 94.

5. Kapitel. Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand. 112. Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur. 113. Stöchiometrische Regeln für die Siedetemperaturen. 114. Verdampfungswärme. 115. Regel von Trouton und Despretz. 116. Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur. 117. Spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe. Seite 101.

6. Kapitel. Fester Aggregatzustand. 118. Kristallinischer und amorpher Zustand. 119. Kristallsysteme. 120. Flüssige Kristalle. 121. Kinetische Theorie der festen Körper. 122. Volumverhältnisse fester Körper. 123. Spezifische Wärme fester Körper. 124. Allotrope Modifikationen der festen Stoffe. 125. Die Metalle. Seite 110.

7. Kapitel. Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Zustande. 126. Vollständiges Gleichgewichtsdiagramm der drei Zustände. 127. Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck. 128. Kritischer Punkt der Schmelz-Druck-Kurve. 129. Schmelzpunkte mehrerer allotroper Modifikationen. 130. Stöchiometrische Regelmäßigkeiten für die Schmelzpunkte. 131. Die Schmelzwärme. 132. Änderung der Schmelzwärme mit der Temperatur. Seite 119.

4. Abschnitt. Theorie der Lösungen.

1. Kapitel. Diffusionsvorgänge. 133. Diffusion von Gasen. 134. Diffusion von Flüssigkeiten. 135. Treibende Kraft der Diffusion. 136. Diffusion in festen Körpern. Seite 126.

2. Kapitel. Lösungen. 137. Lösungen im gasförmigen Zustande. 138. Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten. 139. Gemische von Flüssigkeiten. 140. Auflösung fester Stoffe. 141. Physikalische Eigenschaften der Lösungen. 142. Lösungen von Gasen und Flüssigkeiten in festen Körpern. 143. Feste Lösungen. 144. Kolloide. 145. Lösungswärme. Seite 129.

3. Kapitel. Osmotischer Druck in verdünnten Lösungen. 146. Verteilungssatz. 147. Halbdurchlässige Wände. 148. Osmotischer Druck. Seite 142.

4. Kapitel. Dampfdruck verdünnter Lösungen. 149. Dampfdruckerniedrigung in Lösungen. 150. Beziehung zwischen Dampfdruckverminderung und osmotischem Druck. 151. Siedepunktserhöhung in Lösungen. 152. Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen. 153. Löslichkeitserniedrigung eines Stoffes durch Zusätze. 154. Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe. Seite 147.

5. Kapitel. Osmotischer Druck und Dampfdruck konzentrierter Lösungen. 155. Osmotischer Druck. 156. Dampfdruck konzentrierter Lösungen. 157. Dampfdruckerniedrigung und Verdünnungswärme. 158. Dampfdruck in Lösungen flüchtiger Stoffe. 159. Gefrierpunkt von Gemischen. Seite 154.

5. Abschnitt. Chemische Reaktionen.

1. Kapitel. Gleichgewicht homogener Systeme. 160. Massenwirkungsgesetz. 161. Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Volumen. 162. Gleichgewicht in flüssigen Systemen. 163. Gleichgewicht in festen Systemen. 164. Einfluß der Nebenreaktionen auf das Gleichgewicht. Seite 161.

2. Kapitel. Gleichgewicht heterogener Systeme. 165. Gleichgewicht in der gasförmigen Phase. 166. Vollständiges heterogenes Gleichgewicht. 167. Unvollständiges heterogenes Gleichgewicht. 168. Singuläres vollständiges Gleichgewicht. 169. Phasenregel von Gibbs. 170. Kondensierte Systeme. Seite 165.

3. Kapitel. Kinetik chemischer Reaktionen. 171. Ordnung chemischer Reaktionen. 172. Bestimmung der Reaktionsordnung. 173. Gekuppelte Reaktionen. 174. Katalytische Beschleunigung von Reaktionen. 175. Störungen des Reaktionsverlaufes. 176. Verlauf unvollständiger Reaktionen. 177. Einfluß äußerer Umstände auf die Reaktionsgeschwindigkeit. 178. Kinetik heterogener Systeme. Seite 169.

4. Kapitel. Wärmetönung chemischer Reaktionen. 179. Messung und Berechnung der Wärmetönungen. 180. Veränderung der Wärmetönung mit der Temperatur. 181. Gesetz der konstanten Wärmesumme. 182. Bildungswärme der Stoffe aus den Elementen. 183. Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Seite 177.

5. Kapitel. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionen. 184. Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur. 185. Entzündungstemperatur und Explosionen. 186. Verbrennungstemperatur und Explosionsdruck. 187. Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionen. 188. Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur. Seite 179.

6. Kapitel. Energie chemischer Reaktionen. 189. Reaktionsisotherme. 190. Reaktionsisochore. 191. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. 192. Berthelots Principe du travail maximum. 193. Freie Energie chemischer Reaktionen. 194. Messung der freien Energie chemischer Reaktionen. 195. Integrationskonstante der Reaktionsisochore. Seite 183.

6. Abschnitt. Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

1. Kapitel. Osmotischer Druck und Dampfdruck in Lösungen. 196. Beobachtungsmaterial. 197. Versuche zur Erklärung des anomalen Verhaltens der Salzlösungen. Seite 189.

2. Kapitel. Leitung des elektrischen Stromes durch Elektrolyte. 198. Mechanismus der Stromleitung. 199. Leitfähigkeit der Elektrolyte. 200. Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen. 201. Abhängigkeit des Leitvermögens von äußeren Einflüssen. 202. Überführung der Ionen. 203. Absolute Geschwindigkeit der Ionen. Seite 192.

3. Kapitel. Eigenschaften der Ionen. 204. Additive Eigenschaften der Salzlösungen. 205. Elektrische Ladung der Ionen. 206. Wasseranlagerung der Ionen. 207. Komplexe Ionen. 208. Volumkontraktion der Salzlösungen. Seite 198.

4. Kapitel. Dissoziationsgrad der Elektrolyte. 209. Experimentelle Bestimmung des Dissoziationsgrades. 210. Dissoziationsgrad verschiedener Elektrolyte. 211. Dissoziationsisotherme. 212. Beziehungen zwischen Dissoziation und chemischer Natur des Elektrolyten. 213. Beziehungen zwischen Dissoziation und Natur des Lösungsmittels. 214. Dissoziationsbeeinflussung der Elektrolyte. 215. Löslichkeitsbeeinflussung der Elektrolyte. 216. Theorie der Indikatoren. Seite 202.

5. Kapitel. Affinität der Säuren und Basen. 217. Maß der Affinität für Säuren und Basen. 218. Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren. 219. Hydrolytischer Zerfall der Salze. Seite 210.

6. Kapitel. Wärmetönung der elektrolytischen Dissoziation. 220. Dissoziationswärme. 221. Dissoziation des Wassers. 222. Neutralisationswärme. Seite 213

7. Abschnitt. Elektrochemie.

1. Kapitel. Elektromotorische Kräfte. 223. Flüssigkeitsketten. 224. Elektromotorische Kräfte der Metalle gegen ihre Lösungen. 225. Konzentrationsketten. 226. Galvanische Elemente aus Metallelektroden. 227. Passivität der Metalle. 228. Elektromotorische Kraft der Gase. 229. Einfluß der Belichtung auf elektromotorische Kräfte. Seite 215.

2. Kapitel. Zersetzung der Elektrolyte durch den Strom. 230. Gesetz von Faraday. 231. Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse. 232. Zersetzungsspannungen. 233. Überspannungen der Gase. 234. Elektrolyse geschmolzener Salze. Seite 222.

3. Kapitel. Energetik galvanischer Elemente. 235. Typen galvanischer Elemente. 236. Beziehung zwischen der E.M.K. und der Wärmetönung nach Thomson. 237. Beziehung zwischen der E.M.K. und der Wärmetönung nach Helmholtz. 238. Zusammenhang zwischen Zersetzungsspannung und Löslichkeit. 239. Beziehung zwischen der E.M.K. und chemischem Gleichgewicht. Seite 226.

1. Abschnitt.

Materie und Energie.

1. Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Materie.

1. **Unzerstörbarkeit.** Der Grundsatz, daß die Materie unzerstörbar ist, d. h. zwar verwandelt, aber keineswegs vernichtet oder umgekehrt auch neu geschaffen werden kann, hat von jeher als selbstverständlich gegolten. Als augenfälliger Beweis hierfür kann es dienen, daß die Masse der Sonne trotz der ungeheuren Revolutionen auf derselben konstant bleibt, denn sonst würde sich die Anziehungskraft auf die Erde und somit die Umlaufszeit der letzteren ändern.

In kleineren Verhältnissen wurde die Konstanz der Materie bei chemischen Reaktionen durch Lavoisier[1]) erwiesen. Stas[2]) glaubte die exakte Gültigkeit des Satzes von der Gewichtskonstanz anzweifeln zu sollen, weil er bei der Synthese von Jodsilber und Bromsilber aus Metall und Halogen stets bis zu $^1/_{20000}$ des Gewichts verlor. Kreichgauer[3]) wiederholte diese Versuche mit Quecksilberhaloidsalzen und fand, daß die Gewichtsänderung stets hinter den Versuchsfehlern zurückblieb und durchweg kleiner war als $^1/_{20}$ Milliontel des Gewichtes.

In neuerer Zeit glaubten Heydweiller[4]) und Landolt[5]) durch sehr genaue Versuche wiederum Gewichtsabnahmen bis zu 0,3 mg auf 100 g Masse festgestellt zu haben, und die neuere Theorie vom Zerfall der Atome ließ einen tatsächlichen Gewichtsverlust nicht unmöglich erscheinen. Joly[6]), Lo Surdo[7]) und Salvadori[8]) dagegen fanden die Gewichte reagierenden Gemenge bis zur Fehlergrenze konstant, und letzthin äußerte auch Landolt[9]) die Ansicht, daß die von ihm beobachteten Gewichtsabnahmen durchweg auf Versuchsfehler zurückzuführen seien.

Es kann somit vorläufig als gesichert gelten, daß eine Änderung des Gewichts bei chemischen Umsetzungen innerhalb der von uns zu erreichenden Messungsgenauigkeit nicht stattfindet. Die Frage, ob die Masse aber

---

[1]) Lavoisier, Traité élém. d. Chim. 1789. — [2]) Stas, Unters. über d. Gesetze d. chem. Proport. Deutsch v. Aronstein. Leipzig 1867. — [3]) Kreichgauer, Verh. Phys. Ges. **10** 13. — [4]) Heydweiller, Drud. Ann. **5** 394. — [5]) Landolt, Z. phys. Chem. **12** 1. Ber. Chem. Ges. **26** 1820. Sitzb. Berl. Ak. **1906** 266. — [6]) Joly, Nature **67** 262. — [7]) Lo Surdo, Nuov. Cim. (5) **8**. — [8]) Salvadori, Gazz. Chim. **31** I 474. — [9]) Landolt, Z. f. El. **13**.

unter gewissen Umständen nicht vielleicht doch veränderlich erscheinen kann, hat durch die rein energetische Auffassung des Massebegriffs neuerdings freilich ein anderes Gesicht bekommen, worauf später einzugehen sein wird.

2. **Raumerfüllung.** Die Eigenschaft der Materie stets einen gewissen Raum zu erfüllen, ist augenfällig, die Größe des erforderlichen Raumes ist jedoch nicht konstant, sondern abhängig vom Aggregatzustand (z. B. Wasserdampf, Wasser, Eis), von der Temperatur und vom Druck.

Mit steigender Temperatur findet stets eine Volumvermehrung statt, die Ausnahmen (Jodsilber, Wasser unter 4°) sind nur scheinbare und beruhen auf Änderungen der Konstitution. Die Vergrößerung des Volumens beträgt für 1° bei Metallen und festen Körpern 0,00003—0,00025, bei Flüssigkeiten 0,0002 (Wasser)—0,001 (Alkohol), bei Gasen 0,00366 des Volumens bei 0° C.

Mit steigendem Druck findet stets eine Volumverminderung statt und zwar für die Druckzunahme von 1 Atm. bei Metallen $^1/_{300000}$—$^1/_{2000000}$, Kristallen $^1/_{400000}$—$^1/_{10000000}$, Flüssigkeiten $^1/_{60}$—$^1/_{200}$. Bei weiteren Drucksteigerungen nimmt der Kompressionskoeffizient ab. Auch die am leichtesten und weitgehendsten zu komprimierenden Substanzen (z. B. die Gase) können aber selbst durch unendlich große Drucke nicht unter eine gewisse Grenze zusammengedrückt werden. Dieses Restvolumen (Größe b. der van der Waalsschen Gleichung) beträgt 0,001—0,006[1]) des Volumens der Gase bei Atmosphärendruck und stellt noch den vierfachen Betrag des wirklichen Eigenvolumens der Gasmoleküle dar.

3. **Volumeinheit.** Als Einheit des Volumens gilt das Kubikzentimeter, d. h. die dritte Potenz der Längeneinheit. Das Hundertfache derselben, das m, wurde 1792—98 festgelegt als $^1/_{10}$ Milliontel des Erdquadranten nach geodätischen Messungen von Delambre und Méchain zwischen Dünkirchen und Barcelona. Ein Etalon in der Länge von 1 m wurde danach aus Platin-Iridium hergestellt und dient jetzt in Paris noch als Normalmaß.

Gauß und Bessel stellten 1831 fest, daß die Länge des Erdquadranten damals falsch gemessen war und tatsächlich 10000856 m beträgt. Das Pariser Normalmeter ist somit um 0,0856 mm zu kurz geraten, gilt aber trotzdem als Einheit, obwohl es der ursprünglichen Definition nicht entspricht.

Die Reproduktion des m kann nur durch Vergleich mit diesem Normalmaßstab gewonnen werden. Michelson schlug deshalb vor, als Längeneinheit die jederzeit und überall reproduzierbare Wellenlänge des Lichtes bestimmter Farbe zu wählen oder ein Vielfaches derselben.

4. **Newtons Gesetz der Gravitation.** Eine allgemeine Eigenschaft der Materie tritt durch eine anziehende Wechselwirkung mit anderen Teilen der Materie zutage. Diese Eigenschaft heißt Masse. Sie wird durch die Kraft der Anziehung (Schwerkraft oder Gravitation), gemessen und zwar ist letztere nach Newton proportional dem Ausdruck $\frac{m_1 m_2}{r^2}$, wo r die Entfernung der Schwerpunkte beider Massenquantitäten m_1 und m_2 bedeutet. Die Masse ist also absolut genommen keine Kraft, sondern nur ein Proportionalitätsfaktor, eine Konstante.

Die Wirkungsweise der Gravitation ist noch nicht aufgeklärt. Die Frage, ob hier eine wirkliche Anziehung der Massen oder eine Druckdifferenz des umgebenden Lichtäthers die letzte Ursache darstellt, ist viel diskutiert worden[2]), denn eine reine Fernewirkung ohne vermittelndes Medium ist nicht gut denkbar. Da ferner alle andern physikalischen Wirkungen (Licht, Elektrizität, Wärme, Schall usw.) beim Übergange eine gewisse Zeit gebrauchen, wurde auch hier die Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit aufgeworfen. Astronomische Betrachtungen[3]) lehren freilich, daß die Geschwindigkeit mindestens 12 Mil-

[1]) Loschmidt, Wien. Ber. 52 395. — [2]) Isenkrahe, Das Rätsel der Schwerkraft. Braunschweig 1879 und Z. f. Math. u. Phys. 37 163. Drude, Wied. Ann. 62 1. — [3]) Oppenheim, Jahresb. d. k. k. Gymn. Wien 1894 95.

lionen mal so groß wie beim Licht sein muß, ob die Wirkung aber momentan erfolgt, konnte nicht entschieden werden.

Auch die Richtigkeit der Newtonschen Form des Gravitationsgesetzes ist angezweifelt worden. Sicherlich ist die Formel für die molekularen Größenverhältnisse nicht zutreffend (vgl. Nr. 9). Auch bei Berechnung astronomischer Zahlen (Perihelbewegung des Merkur) haben sich Schwierigkeiten ergeben. Bereits Newton hatte Zweifel an der Richtigkeit seiner Formel und wollte den Nenner vergrößern. In neuerer Zeit bewiesen C. Neumann[1]) und H. Seeliger[2]), daß sie mit den Forderungen der Potentialtheorie in Widerspruch steht und daß nur ein Ausdruck der Form $\frac{m_1 m_2}{r^2} e^{-\lambda r}$ (wo λ sehr klein ist) denselben genügen würde. Die erforderliche Korrektion der Newtonschen Formel ist für die Beziehungen unseres Planetensystems nur klein, aber prinzipiell wichtig (vgl. auch Nr. 9).

5. **Gewicht.** Ein Spezialfall der allgemeinen Gravitation ist die Anziehung der auf der Erdoberfläche befindlichen Materie m durch die Erdmasse M. Wenn r der Erdradius, so gibt das Newtonsche Gesetz die Anziehungskraft proportional $\frac{m \cdot M}{r^2}$. Setzen wir die auf die Masseneinheit ($m = 1$) wirkende Anziehungskraft der Erde $= g$, so wird das Gewicht mg der Masse m selbst eine Kraftgröße.

Die Kraft g ist proportional dem Ausdruck $\frac{M}{r^2}$ und daher mit diesem veränderlich.

a) Der Erdradius schwankt um $^1/_{300}$ seines Wertes mit der geographischen Breite wegen der Abplattung der Erde.[3])

b) Auch die Erhebung über dem Meeresspiegel kommt hier in Frage, und zwar wird 1 kg bei Erhebung um 1 Meter über das Meeresniveau bereits um 0,310 Milligramm leichter. Ein Mensch von 80 kg Gewicht verliert beim Besteigen des Eifelturmes (300 m) 7,5 g an Gewicht.

c) Die Zentrifugalkraft wirkt der Gravitation entgegen. Sie ist am Pol $= 0$, also ohne Einfluß. Am Äquator ist sie am größten und verkleinert die Gravitation um etwa 0,35 %.

d) Die mittlere Dichte der Erde (also auch die Gravitation) sollen mit der Temperatur veränderlich sein,[4]) doch scheint dieser Einfluß sehr gering zu sein und 10^{-8} % pro Grad nicht zu überschreiten.[5])

e) Die Abhängigkeit der Kraft g von der geographischen Breite φ und der Meereshöhe H (in Metern) wird nach Helmert[6]) dargestellt durch die Formel: $g = 880{,}617\,(1 - 0{,}002644 \cos 2\varphi + 0{,}000007 \cos^2 2\varphi) - 0{,}003086\,H$ in der später (Nr. 7) definierten Krafteinheit (dyn).

6. **Gewöhnliche Masseneinheit.** Die Anziehungskraft der Erde auf ein gegebenes Quantum Materie kann zur Bestimmung der Masse nur dienen, wenn die Erde nicht neben der Gravitation noch andre, z. B. magnetische Anziehungswirkungen ausübt, die für die einzelnen Arten von Materie (z. B. Eisen und Gold) noch verschieden sein können. Da die Erde ein ziemlich starker Magnet ist — die Wirkung ist ebenso groß, als wenn $^1/_{10000}$ des Rauminhaltes Stahlmagnete wären —, ist die obige Vermutung a priori nicht von der Hand zu weisen

Dann müßten sich aber bei chemischer Überführung des Eisens in unmagnetische Eisenverbindungen Gewichtsdifferenzen ergeben, was innerhalb der Beobachtungsfehler nicht der Fall ist. Durch Pendelversuche ist ferner von Bessel[7]) nachgewiesen, daß spezifische An-

---

[1]) C. Neumann, Allgemeine Untersuchung über das Newtonsche Prinzip der Fernewirkung mit besonderer Rücksicht auf die elektrische Wirkung. Leipzig 1896. — [2]) H. Seeliger, Astron. Nachr. **137** 125. — [3]) In zweiter Linie kommt hier auch die verschiedene Massenverteilung des Erdkörpers in Betracht. — [4]) Poynting u. Philipps, Proc. R. Soc. **76** A 445. — [5]) Hicks nach Messungen von Bayley. Cambr. Phil. Soc. V 156. — [6]) Helmert, Sitzb. Berl. Akad. **1901** 336. — [7]) Bessel, Schumachers astron. Nachr. **10** 97 (1833).

ziehungswirkungen $^1/_{10000}$ der Gravitation nicht überschreiten können, Eötvös[1]) schränkte diesen Betrag durch Messungen mit der Torsionswage sogar auf $^1/_{20}$ Milliontel ein.

Es ist sonach zulässig, die Volumeinheit einer beliebigen Substanz als Masseneinheit anzunehmen und andre Massen durch das Gewicht darauf zu beziehen. Als Masseneinheit wurde 1 ccm Wasser bei der Temperatur des Dichtemaximum (4° Cels.) angenommen = 1 gr und das 1000fache dieser Masse (1 kg) aus Platin als Normalie hergestellt.

Es ist nun freilich nachgewiesen, daß das Wasser die größte Dichte bei 3,98° erreicht[2]), und daß das Gewicht des normalen Platinkilogramms nicht genau dem Gewicht von 1000 ccm Wasser bei 4° entspricht, sondern um 21,4—45 Milligramm zu schwer ausgefallen ist.[3]) Trotzdem gilt das Pariser Kilogramm als Etalon für die Masseneinheit, die sonach mehr oder weniger willkürlich geworden ist, gerade wie die Einheit des Längenmaßes.

7. **Gewöhnliche und absolute Einheit der Kraft.** Die gewöhnliche Einheit der Masse dient auch als Krafteinheit, sofern mit ihrer Hilfe eine bestimmte Gravitationswirkung genau definiert wird. Allerdings ist diese noch mit der Gravitationskonstante veränderlich, und sobald es sich nicht um Vergleiche von Gravitationswirkungen (Gewichten) an derselben Stelle der Erdoberfläche handelt, sondern mit dem Gewicht andere von der Erdanziehung unabhängige Kräfte (Stoßkräfte, Magnetische Kräfte usw.) verglichen werden, ist die Gravitation eines Gramm als Krafteinheit nicht mehr brauchbar.

Eine absolute Einheit der Kraft gründet sich auf die Fähigkeit der letzteren, den Bewegungszustand eines Körpers zu verändern, indem z. B. die Bewegung beschleunigt wird.

Für die Messung der Geschwindigkeit ist zunächst eine Zeiteinheit festzulegen. Als solche wird die Sekunde, d. h. $^1/_{86400}$ des mittleren Sonnentages angenommen.

Letzterer ist veränderlich mit dem jeweiligen Ort der Erde auf ihrer elliptischen Sonnenbahn, daher muß ein mittlerer Wert zugrunde gelegt werden. Der Sternentag ist konstant und stellt die wahre Dauer einer Umdrehung dar (86164,091 Sekunden), doch ist er nicht als Grundlage der Zeiteinheit gewählt, weil dies eine Differenz mit der bürgerlichen Zeiteinteilung ergeben würde.

Die Umdrehungszeit der Erde verlangsamt sich durch die Wirkung von Ebbe und Flut in jedem Jahre um 0,0044 Sekunden (seit der Zeit der alten Ägypter 3000 v. Chr. also schon um $^1/_3$ Minute). Die Veränderlichkeit der Zeiteinheit ist ja gering, aber prinzipiell von Wichtigkeit.[4])

Als Einheit der Geschwindigkeit gilt das Cel $= \frac{1 \text{ cm}}{1 \text{ sek}}$. Als absolute Einheit der Kraft (das Dyn) wird diejenige Kraft angenommen, welche der Masseneinheit (1 ccm Wasser) bei der Wirkungsdauer von 1 sek. die Geschwindigkeitsänderung 1 Cel erteilt. Die Erde gibt dem fallenden Körper in 1 sek. die Geschwindigkeit von 980,62 cm (Konstante g der Nr. 5), die Gravitation von 1 gr beträgt also 980,62 dyn. Ein Dyn ist somit ungefähr gleich dem Gewicht von 1 mg.

8. **Absolute Einheit der Masse.** Eine absolute Einheit der Masse würde nun die sein, welche aus 1 cm Entfernung auf die gleiche Masse wirkend dieser durch Attraktionskraft die Geschwindigkeit 1 Cel verleiht. Man wäre

---

[1]) Eötvös, Ber. Ungar. Akad. 8 65. — [2]) de Coppet, Ann. Chim. Phys. (7) 28 145 (1903). — [3]) Macé de l'Epinay und Pérot, Compt. Rend. 129 709. Guillaume, Rapports du Congrès intern. de Phys. I 99. — [4]) Thomson, Irregularities of the Earth as a timekeeper. Math. and Phys. Papers III Art. 45.

von der Wahl einer Normalsubstanz (Wasser) somit unabhängig. Setzen wir in die Newtonsche Formel ein: $g = 980{,}62 \text{ dyn} = \frac{\text{Erdmasse} \,.\, 1 \text{ gr}}{(\text{Erdradius})^2}$, wo Erdradius = 6377 km, Dichte der Erde = 5,51 einzuführen ist, so ergibt sich schließlich: $1 \text{ dyn} = 15\,000\,000 \frac{\text{gr} \,.\, \text{gr}}{1 \text{ cm}^2}$ oder, da beide Massen gleich, für die oben definierte Masseneinheit etwa der Betrag von 3870 gr. Er wäre aber undenkbar, zwei solche Massen in der Schwerpunktsdistanz 1 cm aufzustellen.

Wir berechnen anderseits, daß die gegenseitige Attraktion zweier Gewichtsstücke von je 1 kg in der Schwerpunktsdistanz von 10 cm dem Gewicht von 0,00068 Milligramm entspricht.

9. **Molekular-Attraktion.** Man begegnet nicht selten dem Irrtum, daß für molekulare Dimensionen, d. h. sehr kleine Massen, die Attraktionskraft sehr groß würde infolge des geringen Abstandes der Schwerpunkte. Dies ist aber ein Trugschluß.

Nehmen wir zwei Würfel der Seitenlänge l und der Massendichte δ, so ist die Masse jedes derselben $l^3\delta$ und bei anliegenden Seitenflächen die Entfernung der Schwerpunkte l. Die Anziehung ist also proportional dem Ausdruck:

$$\frac{l^3\delta \,.\, l^3\delta}{l^2} = l^4\delta$$

Wenn wir nun bei konstant bleibendem δ zu immer kleineren l übergehen, so nimmt die Kraft ab mit der vierten Potenz, die Masse nur mit der dritten Potenz von l. Die Anziehungskraft wird für kleinste Teilchen also verhältnismäßig sogar geringer.

Betrachtet man nun aber die ungeheuren Beträge der Kohäsion (Stahl bis 140 kg/mm^2, Seidenkokon bis 660 kg/mm^2), so ist es klar, daß für die Anziehung der Moleküle untereinander ein andres Gesetz gelten muß, in welchem die Potenz des Nenners größer als die zweite, größer sogar als die dritte sein muß.[1])

Schon Newton selbst wollte hier die vierte Potenz einführen, würde aber dann kein einheitliches Attraktionsgesetz mehr gehabt haben, da für größere Massen die quadratische Formel gilt. Sutherland[2]) zerlegte darum die Newtonsche Formel in zwei Teile mit r^2 und r^4 im Nenner, wo das zweite Glied bei einigermaßen erheblichem Betrage von r verschwindet, und Boltzmann[3]) versuchte die fünfte Potenz im Nenner einzuführen.

Alle diese Ausdrücke bieten aber wieder die Schwierigkeit, daß bei unendlich kleinen Werten von r die Kräfte unendlich groß werden, die Moleküle eines Gases also zusammenfallen würden und nicht wieder zu trennen wären. Hansemann[4]) nahm die Hypothese einer mit Repulsionskräften ausgestatteten Ätherhülle zu Hilfe, während Boltzmann[5]) durch andere spezielle Voraussetzungen die Schwierigkeit zu überwinden suchte.

Galitzin[6]) hat den interessanten Versuch gemacht, die Molekularattraktion als elektrodynamische Wirkung zwischen elektrischen Resonatoren darzustellen, und gelangt zu einer Formel, die eine Verallgemeinerung der Sutherlandschen bedeutet, bei großen Werten von r in das Newtonsche Gesetz übergeht, bei sehr kleinem r jedoch Repulsionskräfte ergibt. Auch Sutherland[7]) hat seine Formel neuerdings auf derselben Grundlage entwickelt.

---

[1]) Die Wirkungsweite der Molekularkräfte zu berechnen versuchte Fuchs. Drud. Ann. **21** 825. — [2]) Sutherland, Phil. Mag. (5) **38** 2. — [3]) Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I 5. Abschn. — [4]) Hansemann, Pogg. Ann. **144** 82, **146** 620. — [5]) Boltzmann, Wied. Ann. **24** 37. — [6]) Galitzin, Bull. Ak. Petersb. (5) **3** Nr. 1, vgl. auch Nr. 72. — [7]) Sutherland, Phil. Mag. (6) **24** 625.

2. Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Energie.

10. **Bedeutung des I. Hauptsatzes der Thermodynamik.** Die Materie ist stets mit einer gewissen Menge Energie begabt, die sie unter geeigneten Umständen teilweise abgeben kann. Die Energie tritt in verschiedenen Formen auf: als Energie der Lage (gehobenes Gewicht, gespannte Feder), als Wärmeenergie, als chemische Energie (Sprengstoffe), als elektrische Energie (elektrisch geladener Kondensator, galvanisches Element), als Volumenergie der Gase (Luftpistole) usw. All diese Energiearten können aber in geeigneter Weise direkt oder indirekt zur Leistung von Arbeit (z. B. Anheben eines Gewichtes) benutzt werden.

Gibt nun das aus einer gewissen Menge Materie bestehende „System" Energie ab, so wird sein ursprünglicher Gehalt U_1 an solcher verringert um den Betrag $U_1—U_2$ und sein Zustand wird verändert (Temperatur, Lage, chemische Zusammensetzung der Moleküle, elektrische Ladung usw.). Die Abgabe von Energie ist aber nur bis zu einer gewissen Grenze möglich, bis Erschöpfung des Systems eintritt, sonst würde ein Perpetuum mobile vorliegen.

Um das System von dem neuen Zustande II zum alten Zustande I zurückzubringen muß — abgesehen von allen Reibungsverlusten — wieder dieselbe Energiemenge $U_1—U_2$ zugeführt werden. Würde dazu weniger Energie erforderlich sein, so würde ein aus Hin- und Rückverwandlung bestehender Kreisprozeß dauernd einen Energieüberschuß liefern, also ein Perpetuum mobile darstellen. Würde beim Rückweg ein größerer Betrag aufzuwenden sein, so würde man beim Durchlaufen des Kreisprozesses im umgekehrten Sinne das Perpetuum mobile erhalten. Auch muß — immer abgesehen von Reibungsverlusten — der Vorgang (Weg), durch den die Überführung von Zustand I nach II erfolgt, ohne Belang für die Größe der Energieabgabe sein, denn sonst würde bei passender Wahl des Hin- und Rückweges ein Energiegewinn erhalten werden können. Die Energieabgabe ist also nur abhängig vom Anfangs- und Endzustande und ganz eindeutig bestimmt durch die Differenz $U_1—U_2$ der beiden Gehalte an Energie.

Der Weg, auf dem ein fallendes Gewicht ein anderes hebt, kann sehr verschieden sein. Einmal kann es direkt durch Hebel oder Rollenzüge geschehen. Dann kann ein Reibzeug gedreht, die entstehende Wärme zum Betreiben einer Dampfmaschine verwendet und durch diese das Gewicht direkt oder vermittelst eines Elektromotors gehoben werden. Von Reibungswiderständen und nebensächlichen Verlusten abgesehen, müssen alle diese verschiedenen Energiearten nach ganz bestimmten, stets gleichen Verhältnissen ineinander umsetzbar sein, denn sonst würde ein Kreisprozeß unter Benutzung verschiedener Umsetzungsverhältnisse bei Hin- und Rückweg dauernd einen Energieüberschuß ergeben.

Der I. Hauptsatz gründet sich auf die bisher experimentell stets festgestellte Unmöglichkeit, ein Perpetuum mobile zu konstruieren, und folgert daraus, daß niemals Energie gewonnen werden kann, ohne daß ein genau gleicher Betrag anderswo verschwindet. Daraus folgt dann, daß auch niemals Energie spurlos vernichtet werden kann, und daß der Umsatz einer Energieart in eine andere stets nach einem bestimmten numerischen Verhältnisse erfolgt.

11. **Historisches über den I. Hauptsatz.** Der Grundsatz, daß keine Energie ohne entsprechende Kompensation geliefert werden kann, ist auf rein mechanische Probleme schon von Galilei, Toricelli, Huyghens und Lagrange angewendet, von Bernoulli (1717) sogar als Prinzip der virtuellen Verschiebungen ausdrücklich formuliert worden. Daß eine gesetzmäßige Beziehung bei der Umwandlung von Arbeit in Wärme besteht, erkannten bereits Graf Rumford[1]) und Davy[2]), die erste allgemeine Formulierung derselben gab Carnot[3]):

„On peut donc poser en thèse générale que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature, qu'elle n'est jamais à proprement parler ni produite ni détruite. A la vérité elle change de forme, c'est à dire qu'elle produit tantôt un genre de mouvement tantôt un autre, mais elle n'est jamais anéantie.“

Trotzdem war ihm aber die Allgemeingültigkeit des Umwandlungsfaktors von Wärme in Arbeit unbekannt, wenn er ihn auch in einem Falle annähernd richtig berechnete (0,370 kgm).

Die Erkenntnis, daß das Prinzip von der Erhaltung der Energie in der ganzen Natur allgemein maßgebend ist, gewann der Heilbronner Arzt Julius Robert Mayer durch allgemeine philosophische Betrachtungen. Eine diesbezügliche Abhandlung wurde von Poggendorff nicht in die Annalen der Physik aufgenommen und erschien erst 1842 in Liebigs Annalen der Chemie.[4]) Mayer berechnete aus der Schallgeschwindigkeit das Verhältnis der spezifischen Wärme der Luft und daraus das mechanische Wärmeäquivalent zu 0,365 kgm.

Wenig später (1847) veröffentlichte Helmholtz seine Abhandlung: „Über die Erhaltung der Kraft“[5]) zu dem Zwecke: „das Gesetz vom ausgeschlossenen Perpetuum mobile in allen Zweigen der Physik durchzuführen“ und begründete darin das von Mayer mehr philosophisch behandelte Prinzip durch physikalische Betrachtungen.

Die Allgemeingültigkeit der Umwandlungsfaktoren verschiedener Energien wurde experimentell von Joule[6]) festgestellt, besonders sorgfältig die Umwandlung mechanischer Reibungsarbeit in Wärme (1845—49). Er fand den Wert 0,42555 kgm, der heute noch als der beste gilt.

Eine Ausdehnung des Prinzips auch auf technische Prozesse (Dampfmaschinen) und die Energieumsetzungen in der organischen Natur unternahm nach Mayer[7]) der Ingenieur Hirn in Colmar und berechnete dabei die Beziehungen zwischen der Arbeitsleistung des Menschen und dem Wärmeumsatz.

12. **Die Mechanische Energie.** Wenn eine Kraft sich betätigt, so wird Arbeit geleistet. Letztere wird bestimmt sein durch die Größe der Kraft (Intensitätsfaktor) und einen zweiten Faktor, welcher angibt, wie lange, wie weit oder wieviel die Kraft gewirkt hat (Quantitätsfaktor).

---

[1]) Graf Rumford, Phil. Trans. 1798 286. — [2]) Davy, Elem. of Philosoph. Chemistry 1700 24. — [3]) Carnot, Sur la puissance motrice du feu. Paris 1824. — [4]) Mayer wies zuerst 1848 in seiner Abhandlung: „Beiträge zur Dynamik des Himmels“ darauf hin, daß die Sonne der Quell aller Kraft auf der Erde ist, abgesehen von Ebbe und Flut. Denselben Gedanken baute dann 1854 Thomson aus: „On the Mechanical Energies of the solar system.“ Trans. Roy. Soc. 21 63. 1854. — [5]) Erhaltung der „Kraft“ ist nach dem Carnotschen „puissance motrice“ gebildet. Die Bezeichnung „Energie“ führte erst Rankine ein. [6]) Joule, Production of heat by voltaic electricity. Proc. Roy. Soc. 1840. — [7]) Mayer: „Über die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel.“ 1845.

Potentielle mechanische Energie. Wenn ein Quantum Materie (z. B. 5 Liter Wasser) vermittels eines reibungslosen Mechanismus langsam — d. h. ohne merkliche Stoßkraft zu erlangen — gehoben wird, so ist dazu eine Kraft erforderlich, welche bis auf einen unendlich kleinen Überschuß gleich ist der Anziehung durch die Erde. Die Wirkung dieser Kraft ist gemessen durch die Höhe der Erhebung h (z. B. 100 m). Die Arbeit (oder die dem Gewicht zugeführte Menge potentieller Energie) wird dann ausgedrückt durch das Produkt aus Kraft $\times$ Hubhöhe $= 5000$ gr. 10000 cm $= 50$ Millionen cmgr $= 500$ mkg.

Sinkt das Gewicht langsam, z. B. unter Hebung eines gleichen Gegengewichts, so leistet die Gravitation dieselbe Arbeit. Fällt das Gewicht frei im luftleeren Raum, so wird die Arbeitsleistung der Gravitation in einen entsprechenden Betrag kinetischer Energie verwandelt.

Kinetische mechanische Energie. Wird einem Körper durch eine Kraft eine Geschwindigkeit erteilt, so ist die ihm zugeführte (kinetische) Energie ebenfalls gemessen durch den aus Größe und Wirkungsdauer der bewegenden Kraft bestimmten Anstoß (Bewegungsgröße) einerseits, die erteilte Geschwindigkeit anderseits. Wenn eine Masse M (z. B. 5 Liter Wasser) von der Höhe h (z. B. 100 m) frei herabfällt, so steigt die Fallgeschwindigkeit von 0 bis v (hier 4430 cm/sek.).[1] Die Kraft, welche der Masseneinheit (1 ccm Wasser) den Geschwindigkeitszuwachs 1 Cel erteilt (vgl. Nr. 7), wenn sie 1 sek. einwirkt, beträgt 1 dyn. Die Anziehung durch die Erde erteilt bekanntlich in 1 sek. den Geschwindigkeitszuwachs 980,6 cm/sek. $=$ g . cel, sie beträgt folglich: g dyn auf die Masseneinheit und Mg dyn auf die Masse M. Wirkt nun diese Kraft während der Fallzeit t, so ist die Bewegungsgröße dargestellt durch das Produkt: $Mgt = Mv$ dyn . sek. Die erteilte Geschwindigkeit nimmt zu von 0 bis v, beträgt sonach im Mittel $\frac{v}{2}$ cm/sek. Die kinetische Energie wird folglich dargestellt durch das Produkt $Mv \cdot \frac{v}{2}$ dyn . cm $= \frac{1}{2} Mv^2$ erg. Mit Einsetzung der speziellen Zahlenwerte erhalten wir (da $v^2 = 2\,gh$) $\frac{5000 \cdot 2\,g \cdot 10000}{2}$ erg. Da nun gdyn $= 1$ gr, wird die kinetische Energie $5000 \cdot 10000$ cmg, was dem oben berechneten Betrage der potentiellen Energie gleichkommt.

Die kinetische Energie eines mit der Geschwindigkeit 600 m/sec fliegenden 20 gr schweren Geschosses finden wir zu: $\frac{20 \cdot (60000)^2}{2}$ erg $= \frac{20 \cdot (60000)^2}{2 \cdot 980{,}6}$ cmgr $= 36{,}7$ Mil. cmgr oder gleich der eines 367 kg schweren Gewichtes, das aus 1 m Höhe herabfällt.

13. **Die Volum-Energie.** Jedes in ein Gefäß eingeschlossene Gas übt einen Druck auf die Gefäßwände aus, weil die in stetiger heftiger Bewegung befindlichen Gasmoleküle gegen dieselben anstoßen, und zwar macht sich als Spannkraft des Gases nur die zu der betreffenden Gefäßwand senkrechte Komponente der molekularen Bewegungsgröße geltend. Leistet der Gasdruck Arbeit, so wird das Volumen vergrößert, der Betrag der Arbeits-

---

[1]) Es sei hier an die Formeln der Fallgesetze erinnert: $v = gt$, $h = \frac{1}{2} gt^2$, woraus $t = \sqrt{\frac{2h}{g}}$, $v = \sqrt{2hg}$.

leistung ist somit gemessen durch das Produkt aus dem Drucke (Kraft auf dem cm^2) und aus der Volumvermehrung. Die übliche Einheit des Druckes ist die Atmosphäre $= 1033,3 \frac{gr}{cm^2}$. Dehnt das Gas bei diesem Druck sich aus, indem es den gleichen Außendruck überwindet, und beträgt die Volumvermehrung 1 Liter, so wird 1 Literatmosphäre $= 1\,033\,300$ cmgr mechanische Arbeit geleistet, und die Volumenergie des Gases nimmt um diesen Betrag ab.[1])

Die gesamte Volumenergie einer Gasmenge ist durch das Produkt Druck $\times$ Volumen $=$ p. v. gegeben. Letzteres ist nach dem Boyleschen Gesetz konstant bei gleichbleibender Temperatur und kann nur durch Änderung der letzteren verändert werden. Nimmt daher — wie im obigen Falle — die Volumenergie ab, so ist damit eine Abkühlung des Gases stets verbunden, sie stellt sich also als ein Teil der Wärmeenergie dar.

14. **Die Wärme-Energie.** Außer der senkrecht zur Gefäßwand gerichteten Komponente der Molekularstöße treten noch parallel zur Gefäßwand gerichtete Komponenten sowie Drehungen der Moleküle und vielleicht innere Oszillationen auf, die sich der direkten Vergleichung mit andern äußeren Kräften, also auch der direkten Messung entziehen, solange wir nicht jedes Molekül einzeln untersuchen können. Über die Kraft der Wärmebewegung können wir also nichts Sicheres ermitteln, wir wissen nur, daß sie mit der Temperatur zunimmt, oder richtiger, daß ihre Zunahme uns als Temperaturerhöhung kenntlich und durch diese somit gemessen wird. Die kinetische Energie der Molekularbewegung stellt die Wärmeenergie dar, ein Teil derselben bei den Gasen die Volumenergie.

Da eine Messung der Kraft hier nicht möglich ist, so kann das Energieprodukt nicht in derselben Weise wie bei der Volumenergie in die 2 Faktoren Kraft und Weg zerlegt werden. Dennoch ist eine Zerlegung in 2 Faktoren hier üblich. Wenn wir einen Körper vom absoluten Nullpunkt der Temperatur bis auf T^0 erwärmen, so ist der Wärmeinhalt Q gleich dem Produkt aus der Wärmekapazität des Körpers und der Temperatur. Der erste Faktor stellt aber hier selbst eine Energiegröße dar, nämlich die experimentell bestimmte, zur Erwärmung des Körpers um 1^0 erforderliche Wärmemenge, während die Temperatur T nur die Anzahl der Wärmequanta darstellt, also eine dimensionslose Größe ist. Da indessen eine Beziehung zwischen T und der Kraft der Wärmebewegung besteht, so kann es gewissermaßen als Intensitätsfaktor angesehen werden, während als Quantitätsfaktor hier die Wärmekapazität gilt.

Die Zerlegung des Produktes der Energie kommt also darauf hinaus, daß $Q = \frac{Q}{T} \cdot T$ gesetzt wird. Den ersten Faktor bezeichnet man als Entropie. In gewissen einfachen Fällen, z. B. bei festen Metallen, trifft er annähernd mit dem Begriff der spezifischen Wärme zusammen, in andern Fällen sind darin noch die latente Wärme, chemische Energie, Volumenergie usw. enthalten.

15. **Messung der Temperatur.** Die Temperatur wird gewöhnlich an der Wärmeausdehnung eines Körpers gemessen.

Galilei benutzte (1592) als thermometrische Substanz die Luft, Rey wandte (1631) zuerst eine Flüssigkeit (Alkohol) an und vermied damit die Abhängigkeit vom Barometer-

---

[1]) Wir nehmen an, das Gasvolumen sei unendlich groß, damit der Druck bei der Ausdehnung um 1 Liter sich nicht merklich ändert. Die streng genaue Behandlung des Falles wird später gegeben.

stande. Ein wirklich brauchbares Instrument war aber erst das Quecksilberthermometer von Fahrenheit (1714).

Das Prinzip der Gradeinteilung beruht stets auf der Festlegung zweier Punkte (meist Gefrier- und Siedepunkt des Wassers) und gleichmäßiger Division des Intervalles.

Die Ausdehnung der thermometrischen Substanzen erfolgt aber durchaus nicht gleichförmig, sondern wird bei höheren Temperaturen verhältnismäßig größer. Die unten folgende Tabelle zeigt die daraus resultierende Abweichung verschiedenartiger Thermometer untereinander. Auch bei den Gasen ist dies der Fall (Dulong und Petit 1817); am wenigsten bei Wasserstoff und Helium, weshalb diese hier immerhin noch geeigneter sind als die Gase mit höheren Atomgewichten. Vorteilhafter wird die Druckzunahme einer in konstantes Volumen eingeschlossenen Gasmenge gemessen (Amontons 1699). Die Gründe hierfür werden später (Nr. 93) erörtert werden.

Eine absolute Skala ist nach einem andern Grundsatze von Joule und Thomson aufgestellt worden. Führt man einem Gasvolumen nacheinander einzelne Wärmequanta zu, die dem 100. Teile der Wärmemenge entsprechen, welche das Gas von 0° bis 100° C erwärmt, und stellt man den Zuwachs des Volumens (oder Druckes) jedesmal fest, so erhält man eine Skala, welche die Temperatur aus dem Wärmeinhalt definiert und der Skala des Volumzuwachses nicht parallel ist.[1])

Luft-Therm.	Quecksilb.-Th.	Wasser-Th.	Absol. Skala
— 20	— 19,85		
0	0	0	0
20	19,92	3,7	19,97
40	39,89	17,6	39,96
60	59,90	39,0	59,96
80	79,95	66,8	79,98
100	100	100	100
200	200,04		200,18
300	301,91		300,41

Höhere Temperaturen als 4—500° können nur aus der elektromotorischen Kraft von Thermoelementen oder besser aus der Abnahme des elektrischen Leitvermögens der Metalle (meist Platin) bestimmt werden. Bis 400° etwa kann die Skala durch Vergleich mit dem Luftthermometer festgelegt und es kann danach eine Extrapolationsformel berechnet werden, deren unveränderte Gültigkeit für höhere Temperatur natürlich stets eine unbeweisbare Voraussetzung bleibt.

Die Gase vermehren in konstantem Volumen von 0° bis 100° C ihren Druck im Verhältnis: $^1/_{273} : ^1/_{373}$. Extrapoliert man unterhalb 0° in derselben Weise weiter, so würde bei — 273° der Druck = 0 werden.[2]) Eine tiefere Temperatur ist also — wenn die lineare Extrapolierung gilt — nicht denkbar, da die Wärme ja in Molekularbewegung besteht, und das Verschwinden des Druckes das Aufhören derselben anzeigt (vgl. Nr. 14). Man bezeichnet die Temperatur — 273° daher als absoluten Nullpunkt.

[1]) Die direkte Ablesung am Thermometer gibt nur die Differenz zwischen der Ausdehnung der thermometrischen Substanz und der des Glases wieder. Letztere macht beim Luftthermometer $^1/_{150}$, beim Quecksilberthermometer $^1/_7$ des Betrages der ersteren aus. — [2]) Lehfeld berechnet aus der Volumänderung des Wasserstoffs die Temperatur des absoluten Nullpunkts zu — 273,18, für Stickstoff zu — 273,30. Chem. News 87 177.

Die tiefsten bisher erreichten Temperaturen liegen nur wenige Grade über demselben. Dewar[1]) fand den Siedepunkt des Wasserstoffs bei — 258°, dessen Erstarrungspunkt bei — 257° und konnte den festen Wasserstoff bis — 258,5° abkühlen. Der Siedepunkt des Heliums wird nach seiner Schätzung bei — 268° liegen. Olszewski[2]) gibt jedoch an, daß er Helium durch Entspannung auf — 271° abgekühlt habe, ohne Verflüssigung zu erreichen.

Auf die Existenz einer unteren Temperaturgrenze bei etwa — 273° weisen auch noch andere Tatsachen hin. So berechnet Groshans[3]) aus den Schmelzpunktsregelmäßigkeiten mehrerer homologer organischer Reihen dieselbe in guter Übereinstimmung zu — 273,41 bis — 273,84°. Ferner können aus der Abnahme des elektrischen Widerstandes der Metalle mit der Temperatur für den absoluten Nullpunkt Werte von 250—280° extrapoliert werden.[4])

16. **Messung der Wärmemenge.** Als Einheit der Wärmemenge (Kalorie) ist das Quantum angenommen, durch welches 1 gr Wasser um 1° C erwärmt wird. Hierzu ist aber nicht immer genau die gleiche Wärmemenge erforderlich, d. h. die spezifische Wärme des Wassers ist variabel. Setzen wir dieselbe bei 15° = 1, so beträgt sie[5]) bei 0° 1,0044, sinkt bis zu einem Minimum bei 40° 0,9972 und steigt wieder bis 100° 1,0064 und 200° 1,0374. Es ist also zur Festlegung der Kalorie noch erforderlich, die Anfangstemperatur des Wassers zu bestimmen. Als solche wird jetzt allgemein 15° C angenommen (gewöhnliche Kalorie). Betrug sie 0°, so ist die Nullpunktskalorie = 1,005 der gewöhnlichen. Wird $^1/_{100}$ der Wärmemenge genommen, die 1 gr Wasser von 0° bis 100° erwärmt, so erhält man die mittlere Kalorie = 1,001 der gewöhnlichen.[6]) Als große Kalorie (Cal) wird oft der 1000fache Betrag der gewöhnlichen Kalorie (cal) bezeichnet.

Das Wasser hat übrigens nahezu die größte spezifische Wärme von allen Substanzen, nur Gemische von Alkohol und Wasser (20%, spez. W. = 1,046) und Wasserstoff in gasförmigem (3,4) und flüssigem Zustande[7]) (6) haben größere Wärmekapazität.

17. **Mechanisches Wärmeäquivalent.** Es ist schon früher (Nr. 10) auseinandergesetzt, daß mechanische Energie und Wärme ineinander verwandelbar sind nach einer universell gültigen quantitativen Beziehung.

Diese wurde schon von Graf Rumford, Carnot und Mayer annähernd vermittelt. Einen genauen Wert fand erst Joule[8]) (1845—49) aus der Erwärmung von Wasser durch ein sich darin drehendes Reibzeug. Er fand, daß 42630 cmgr äquivalent sind der Warmemenge 1 cal. Andere Beobachter fanden ähnliche Werte: Rowland[9]) 42470, Miculescu[10]) 42670, Callendar und Barnes[11]) 42660. Letzterer Wert dürfte bis heute wohl der zuverlässigste sein, er entspricht 41833000 Erg.

Da 1 Literatmosphäre = 1033300 cmgr gefunden wurde (Nr. 13), so ist deren Wärmeäquivalent = 24,22 cal.

18. **Elektrische Energie.** Hier sind die beiden Faktoren des Energieproduktes getrennt meßbar. Die treibende Kraft ist die Potentialdifferenz (elektromotorische Kraft) zwischen zwei mit verschiedener Spannung ge-

---

[1]) Dewar, Sill. Am. Journ. (4) **11** 291, (4) **12** 168; Chem. News **84** 49. 281. 293; Compt. Rend. **139** 421. — [2]) Olszewski, Drud. Ann. **17** 994. — [3]) Groshans, Z. phys. Chem. **42** 626. — [4]) Dewar, Proc. Roy. Soc. **68** 360, **73** 244. Die Werte sind ungenau, weil die geringsten Verunreinigungen den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes ändern. — [5]) Callendar u. Barnes, Rep. Brit. Ass. Dover 1899, pag. 264; vgl. auch Bartoli u. Stracciati, Calore specifico dell'aqua, Catania 1892; Dieterici, Ber. Phys. Ges. **2** 228. — [6]) Dieterici, Wied. Ann. **33** 417; Behn, Drud. Ann. **16** 653, gibt hier 0,9997 an. — [7]) Dewar, Chem. News **84** 49. — [8]) Joule, Phil. Trans. **140** 61 (1850). — [9]) Rowland, Proc. Am. Akad. (N. S.) **7** 75 (1880). — [10]) Miculescu, Journ. de Phys. (3) **1** 104 (1892). — [11]) Callendar u. Barnes, Phil. Trans. **199** 149 (1902).

ladenen Kondensatoren, den Polen einer Dynamomaschine oder eines galvanischen Elementes. Sie wird gezählt in Volt. Die Wirkung dieser Kraft besteht darin, daß durch eine leitende Verbindung der Pole eine gewisse Menge elektrischer Einheitsquanta (Elektronen, s. Nr. 70) überströmt. Dieses Quantum wird in Coulomb gemessen.

Ursprünglich war das Coulomb direkt aus der elektrostatischen oder elektrodynamischen Kraftwirkung definiert worden, die Einheit der Spannung und des Leitungswiderstandes (das Ohm) ergaben sich dann mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes. Da die Feststellung dieser Maßeinheiten schwer ist, geht man heute von der Einheit der Stromstärke aus.

Als solche (d. Ampère) wird der Strom definiert[1]), der in einem Silbervoltameter pro Sekunde 0,001118 gr Silber abscheidet. Als Einheit des Widerstandes ist festgelegt 1 Ohm als Widerstand einer Quecksilbersäule von 0° bei 1 qmm Querschnitt und 106,3 cm Länge.[2]) Um einen Strom von 1 Amp. durch 1 Ohm hindurchzuschicken, muß zwischen den Endpunkten die Spannung von 1 Volt herrschen, die hierdurch als Einheit definiert ist.

Da 1 Ampère der Strom ist, bei dem pro Sekunde 1 Coulomb durch den Leiter fließt, so ist die elektrische Energie außer in Volt-Coulomb- auch in Volt-Ampère-Sek. oder Watt-Sek.[3]) auszudrücken.

19. **Elektrisches Wärmeäquivalent.** Die quantitative Beziehung bei Umwandlung von elektrischer in Wärmeenergie ist bereits von Joule[4]) aus der Erwärmung eines stromdurchflossenen Drahtes festgelegt. Er fand 1 Volt-Coulomb = 1 Wattsek. = 0,24 cal. Als bester Wert kann heute 0,23866 cal gesetzt werden.[5]) Da nun 42660 cmgr = 1 cal, so ist die Umrechnung von elektrischer Energie in mechanische durch die Beziehung gegeben: 1 Volt-Coulomb = 10191 cmgr und 1 Kilowattsek. = 101,91 kgm und 1 Kilowattstunde = 367000 kgm.[6])

20. **Licht-Energie.** Unsere Kenntnis der Lichtenergie ist noch unvollständig, da Wärmestrahlung und Lichtstrahlung gewöhnlich nebeneinander hergehen und die Wirkungen schwer zu trennen sind.

Versuche, das mechanische Äquivalent der Lichtenergie zu messen, sind zuerst gemacht von E. Wiedemann[7]) und von Tumlirz.[8]) Letzterer gibt für die Strahlung einer Normalkerze (Amylazetatlampe) auf 1 qcm Fläche in 1 m Entfernung den Energiewert von $361,10^{-9}$ cal in der Sekunde an = 0,0154 cmgr/sec. Nach Angström[9]) ist diese Zahl zu hoch und höchstens zu 0,00816 cmgr/sec anzunehmen.

21. **Chemische Energie.** Es ist bekannt, wie große Beträge mechanischer Arbeit Sprengstoffe leisten können, wenn sie chemische Umsetzungen erleiden. Es sind dies also chemische Verbindungen, die im labilen Gleich-

---

1) Reichsgesetz vom 1. 6. 1898. — 2) Die Siemens-Einheit ist = 0,9407 Ω, die Brit. Assoc.-Einheit = 0,9867 Ω, das sog. legale Ohm = 0,9972 Ω. — 3) Das Watt oder das 1000fache desselben, das Kilowatt, ist also keine Energiegröße, sondern eine Arbeitsleistung in der Zeiteinheit entsprechend dem Begriff des mechanischen Nutzeffektes. Pferdekraft = 75 kgm in der Sekunde (1 Kilowatt = 1,3597 PS). — 4) Joule, Proc. Roy. Soc. **1840**. On the production of Heat by Voltaic Electricity. — 5) Jäger u. v. Steinwehr, Ber. Techn. Phys. Reichsamt 1905; auch Barnes, Trans. Electr. Congr. St. Louis, Bd. I 53. — 6) Um eine Glühlampe von 16 Kerzen bei einem Verbrauch von 50 Watt während 1 Stunde zu brennen, also elektrische Arbeit erforderlich, die 18350 kgm entspricht und einen Menschen von 90 kg auf 200 m heben würde. — 7) Wiedemann, Wied. Ann. **37** 177 (1889). — 8) Tumlirz, Wied. Ann. **38** 640 (1889). — 9) Angström, Wied. Ann. **67** 647; Phys. Z. **3** 257 (1902).

gewicht befindlich große Mengen potentieller chemischer Energie enthalten. Den Betrag der bei der Umsetzung frei werdenden chemischen Energie können wir aus der mechanischen Arbeitsleistung und der Wärmeentwicklung berechnen. Es ist indessen nicht möglich, eine Zerlegung des Energieproduktes vorzunehmen, weil die Kraft, welche die Atome des Moleküls in die neue Anordnung hineintreibt, oder auch der dabei zurückgelegte Weg usw. sich der direkten Messung entziehen.

Eine formelle Zerlegung ist von Willard Gibbs eingeführt, und zwar in das Chemial, d. h. die chemische Energie der Masseneinheit und die Anzahl der Masseneinheiten. Der erste Faktor hat also die Dimensionen einer Energie, der zweite ist eine unbenannte Zahl.

22. **Latente Umwandlungsenergie.** Wird 1 gr Eis von — 10^0 bis 0^0 erwärmt, so muß ihm pro Grad Temperaturerhöhung ein Wärmequantum von 0,5 cal — die spezifische Wärme des Eises — zugeführt werden. Ist man bei 0^0 angelangt, so bewirkt weitere Wärmezufuhr nicht mehr eine Temperaturerhöhung, sondern das Schmelzen des Eises. Erst nachdem 80 cal zugeführt und dadurch alles Eis in Wasser umgewandelt ist, steigt die Temperatur an, doch muß nun pro Grad Temperaturerhöhung ein Wärmequantum von 1 cal — die spezifische Wärme des Wassers — zugeführt werden. Die latente Umwandlungsenergie wird auch als „latente Wärme" bezeichnet, eigentlich nicht mit Recht, denn sie besteht wohl meist nicht in kinetischer Energie der Molekularbewegung, sondern in potentieller Energie einer gewissen Anordnung der Moleküle.

23. **Temperaturkoeffizient der Umwandlungsenergie.** Das Eis schmilzt bei höheren Drucken bekanntlich unterhalb 0^0. Um ein Quantum Eis von — 1^0 in Wasser von 0^0 zu verwandeln, haben wir daher 2 Wege.

1) Eis von — 1^0 auf 0^0 erwärmt. Wärmezufuhr $= c_e$ (spez. W. des Eises), dann bei 0^0 geschmolzen. Wärmezufuhr $= q_0$ (Schmelzwärme bei 0^0).

2) Eis bei — 1^0 geschmolzen. Wärmezufuhr $= q_1$. (Schmelzwärme bei — 1^0), dann Wasser von — 1^0 bis 0^0 erwärmt. Wärmezufuhr $= c_w$ (spez. W. des Wassers).

Da der Energieaufwand vom Wege unabhängig ist und nur von dem Anfangs- und Endzustande bedingt wird (Nr. 10), diese aber in beiden Fällen die gleichen sind, so muß sein: $c_e + q_0 = c_w + q_1$ oder

$$q_0 - q_1 = c_w - c_e$$

die Zunahme der Umwandlungsenergie mit 1^0 Erhöhung der Umwandlungstemperatur, also $\frac{dq}{dT} = c_w - c_e$, d. h. gleich dem Überschuß der spezifischen Wärme der energiereicheren Form über die energieärmere.

In dem speziellen Falle haben wir (vgl. Nr. 22) sofort das Resultat: $\frac{dq}{dT} = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$, d. h. bei 0^0 beträgt die Schmelzwärme des Wassers 80 cal, bei — 1^0 nur 79,5 cal usw.

24. **Die Verschiebung des Energieproduktes.** Wie wir sahen, ist eine Zerlegung des Energieproduktes in die beiden Faktoren der Intensität und der Quantität überall da möglich, wo beide gesondert zu messen sind, also bei mechanischer Energie (Kraft × Weg und Bewegungsgröße × Geschwindigkeit) und bei elektrischer Energie (Spannungs × Stromstärke). Auch ist sie möglich bei dem als Volumenergie bezeichneten Teile der Wärmeenergie, weil Druck und Volumänderung gesondert zu messen sind, nicht aber bei der gesamten Wärmeenergie selbst, weil die Faktoren sich hier der ge-

sonderten Bestimmung entziehen. Die Kraft der Molekularbewegung ist zwar proportional der Temperatur, und diese kann als Substitut des Intensitätsfaktors betrachtet werden bei Zerlegung der Wärme in Entropie und Temperatur, ist aber in Wahrheit nur eine absolute Zahl.

Eine Verschiebung des Energieproduktes ist nun bei der potentiellen mechanischen Energie jederzeit möglich, indem unter Erhaltung des Energiequantum der eine Faktor auf Kosten des andern vergrößert wird, z. B. wenn mittelst eines ungleicharmigen Hebels die potentielle Energie eines großen Gewichts auf geringer Höhe umgewandelt wird in die gleich große potentielle Energie eines kleineren Gewichts in entsprechend größerer Höhe oder umgekehrt.

Auch das Produkt der kinetischen mechanischen Energie ist beliebig verschiebbar. Zwei Kugelpendel von verschiedener Größe seien nebeneinander aufgehängt. Hebt man die kleinere Kugel und läßt sie gegen die größere fallen, so trifft sie mit einer gewissen Geschwindigkeit auf, gibt ihre gesamte kinetische Energie ab und erteilt der größeren eine entsprechend geringere Geschwindigkeit. Fällt die größere Kugel zurück, so geht derselbe Prozeß ohne weiteres in umgekehrter Richtung vor sich.

Ebenso kann die elektrische Energie beliebig verwandelt werden. Durch einen Gleichstromtransformator kann aus einem starken Strome von geringerer Spannung ein Strom von höherer Spannung, aber entsprechend geringerer Stromstärke erzeugt werden und umgekehrt. Auch hier ist die Umwandlung vollständig und in beiden Richtungen möglich.

Anders liegt der Fall jedoch bei der Wärmeenergie. Es ist dieselbe Wärmemenge[1]) erforderlich, um 1 gr Eisen von 0° (absoluter Temperatur)[2]) bis auf 1000° zu bringen, wie 1000 gr Eisen auf 1°. Bringe ich nun 1 gr Eisen von 1000° in Berührung mit 1000 gr Eisen von 0°, so geht Wärme über, bis beide Eisenmengen auf der Temperatur von 1° angelangt sind, ein Rest ($^1/_{1000}$) bleibt aber in dem 1 gr zurück. Bringe ich aber 1000 gr Eisen von 1° in Berührung mit 1 gr von 0°, so wird dies keineswegs auf 1000° erwärmt. Es geht zur Wärme über, aber nur so viel, bis das 1 gr auch die Temperatur 1° angenommen hat, d. h. der Austausch ist hier in keinem Falle vollständig. Die Verschiebung findet also nur in dem Sinne statt, daß die Temperatur kleiner, die Eisenmasse, auf welche die Wärme verteilt ist — d. h. die Wärmekapazität des Wärmereservoirs —, aber größer wird. Die Wärme wird also nie konzentriert unter Erhöhung der Intensität (Temperatur), sondern stets dissipiert unter Erniedrigung derselben.

25. **Satz über Vermehrung der Entropie.** Wenn auch dieselbe Wärme menge enthalten ist in 1 gr Eisen von 1000° (absol. Temp.) wie in 1000 gr- Eisen von 1° nämlich 1000 c cal (c = spez. W. d. Eisens), so sind beide Wärmemenge doch nicht gleichwertig. Dies geht auch daraus hervor, daß ich aus einem großen Wärmereservoir von 1000° (z. B. einem Ofen) die erforderliche Wärmemengen entnehmen kann, sowohl um 1 gr Eisen auf 1000°, wie auch 1000 gr Eisen auf 1° zu bringen, aus einem Ofen von 1° aber nur im letzteren Falle, im ersteren versagt die Wärmequelle, weil sie eben minderwertige Wärmeenergie enthält.

[1]) Gleichheit der spez. Wärme im ganzen Intervall sei vorausgesetzt.
[2]) Also — 273° C.

Dieselbe Wärmequantität von 1000 . c . cal kann also in verschiedener Form auftreten, einmal enthalten in einem Körper von der Wärmekapazität c und der Temperatur 1000°, dann in einem Körper von der Wärmekapazität 1000 c und 1° Temperatur. Die erste kann stets in die zweite übergehen, aber niemals umgekehrt. Die erste ist der zweiten also quantitatit gleich, aber qualitativ höherwertig.

Die bekannte Tatsache, daß die Wärme stets von Stellen höherer zu solchen niederer Temperatur übergeht, sich also über eine größere Wärmekapazität oder Entropie ausbreitet, kann als Tendenz zur freiwilligen Entwertung der Wärme oder zur Vermehrung der Entropie bezeichnet werden und wurde zuerst von Clausius (1850) als Grundsatz der Thermodynamik aufgestellt.

Die mechanische Energie z. B. bleibt dagegen bei beliebiger Verschiebung des Energieproduktes gleichwertig, hat daher auch keine Tendenz, von selbst eine bestimmte Zusammensetzung des Produktes anzustreben. Hier muß eine Verschiebung stets erst durch einen unendlich kleinen äußeren Anstoß eingeleitet werden.

26. **Scheinbare Ausnahmen vom Satz über Vermehrung der Entropie.**

I. Von Rankine[1]) wurde darauf hingewiesen, daß eine Konzentration von Wärmestrahlen durch eine Linse möglich sei, so daß ein Kegel von Strahlen niederer Temperatur sich in einem Punkte höherer Temperatur vereinigt. Clausius[2]) wies aber nach, daß dies ein Trugschluß ist, da auf diese Weise niemals höhere Temperatur erzeugt werden kann, als die Strahlungsquelle besitzt, weil das Strahlungsvermögen nicht nur abhängt von der Temperatur der Wärmequelle selbst, sondern auch von derjenigen der Umgebung. Seine theoretische Folgerung, daß eine Beziehung zu dem Quadrat des Brechungsindex bestehen muß, wurde von Quintus Icilius experimentell bestätigt.

Ähnliche Einwände sind von Eddy[3]) und Bartoli[4]) gemacht worden, die Widerlegung erfolgte durch Boltzmann.[5])

II. Von Tait[6]) wurde eingewendet, daß die Moleküle einer erwärmten Gasmenge nicht alle dieselbe kinetische Energie besitzen, und daß wir ja nur den Durchschnittswert beobachten. Ein sehr kleines vernunftbegabtes Wesen (Intelligent demon), das die einzelnen Moleküle unterscheiden kann, würde sich die am schnellsten bewegten ohne Energieaufwand aussondern und an einer Stelle vereinigen können, die dann auf höhere Temperatur gebracht würde. Man würde so die Eisenmenge von 1 gr auf 1000° bringen können, auch wenn nur ein Reservoir von geringerer Durchschnittswärme zur Verfügung steht. Boltzmann[7]) hielt dem aber entgegen, daß es den Intelligent demon eben nicht gibt, und daß von selbst eine derartige Anordnung der Moleküle nur sehr wenig wahrscheinlich entsteht.

Helmholtz[8]) wies aber darauf hin, daß für kleinste Systeme, z. B. die Zellen, wo die Vorgänge sich nur zwischen wenigen Molekülen abspielen, der

---

[1]) Rankine, Phil. Mag. (4) **4** 358, 1852. — [2]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie I 314; vgl. auch E. Wiedemann, Wied. Ann. **39** 495 (1885). — [3]) Eddy, Wied. Ann. **22** 31. — [4]) Bartoli, Nuov. Cim. (3) **15** 193. — [5]) Boltzmann, Wied. Ann. **22** 291. — [6]) Vgl. Clausius, Wied. Ann. **2** 130, 1877. Tait, Lectures, 2. Aufl., 119. — [7]) Boltzmann, Wien. Akad. Ber. (2) **76** 1: vgl. auch die Einwände von Zermelo Wied. Ann. **57** 485 u. **59** 793, sowie die Entgegnung von Boltzmann, Nature **51** 48, 413, Wied. Ann. **57** 773 u. **60** 392. — [8]) Helmholtz, Ges. Abh. II 972; vgl. auch Furkas, Beibl. Wied. Ann. **13** 976.

Einwand berechtigt bleibt, daß also hier der Entropiesatz und mit ihm die Thermodynamik nicht zu gelten braucht. Man muß allerdings zugeben, daß wir noch keinen Fall kennen, wo ein Widerspruch der organischen Vorgänge mit der Thermodynamik offen zutage träte.

27. **Arbeitsleistung beim Temperaturfall der Wärme.**

Die Volumenergie ist, wie wir sahen (Nr. 13), ein Teil der Wärmeenergie. Sie gehorcht daher auch demselben Grundsatz über die Vermehrung der Entropie. Das Produkt: Druck $\times$ Volum ist (bei gleichbleibender Temperatur) bekanntlich konstant (Boylesches Gesetz), jedes Gas hat aber das Bestreben, sein Volumen auf Kosten des Druckes zu vermehren, wenn kein genügender äußerer Druck widersteht.

Wenn der Druck nach außen Arbeit leistet, durch Volumvermehrung gegen eine äußere Kraft[1]), so wird zunächst die zur Oberfläche senkrechte Komponente der Molekularbewegung vermindert. Bei den allseitigen Stößen der Moleküle wird dies Defizit aber sofort auf die übrigen Komponenten mit verteilt, es resultiert also schließlich eine Abnahme der Wärmeenergie im Ganzen. Der Betrag der gegen den äußeren Druck geleisteten Arbeit dA ist also dem Wärmeverlust des Gases dQ gleichzusetzen. Die Wärmemenge betrug anfangs $Q = \frac{Q}{T}\,T$, wo $\frac{Q}{T}$ die Wärmekapazität des Gases bedeutet, d. h. das Produkt aus spezifischer Wärme und Masse. Nun ist sowohl die Masse wie auch die spezifische Wärme des Gases dieselbe geblieben, also auch der Faktor $\frac{Q}{T}$. Es muß bei der Abnahme der Wärmeenergie somit der andre Faktor des Energieproduktes T eine Verminderung erfahren haben, also hat eine Änderung der Temperatur um dT stattgefunden, und wir müssen schreiben: $dQ = \frac{Q}{T}\,dT$. Wir bekommen dann für die geleistete Arbeit die Beziehung $dA = dQ = \frac{Q}{T}\,dT$ (II. Hauptsatz der Wärmetheorie). Dies bedeutet: Wenn die Wärmeenergie eines Systems Arbeit leistet, so bleibt die Wärmekapazität oder allgemeiner die Entropie dieselbe, nur der Temperaturfaktor des Energieproduktes nimmt ab. (Chute du Calorique von Carnot.)

28. **Reversibler und Irreversibler Vorgang.** Machen wir die Ausdehnung eines Gases gegen den auf ihm lastenden äußeren Druck in analoger Weise rückgängig (vgl. Nr. 27, Anm.), so wird das Gas wieder komprimiert, und die der Ausdehnungsarbeit dA entsprechende wieder zugeführte Energiemenge dA tritt als Erwärmung des Gases auf seine Anfangstemperatur zutage. Die Wärmeenergie wird wieder um $dQ = \frac{Q}{T}\,dT$ vermehrt und der Anfangszustand ist völlig wiederhergestellt. (Reversibler Vorgang.)

Wenn aber dieselbe Gasmenge vom Drucke p_0 sich gegen ein Vakuum ausdehnt bis der Druk auf p_1 abgenommen hat, so wird keine mechanische Arbeit geleistet, da ja kein Gegendruck überwunden wird. Dann wird auch der Energiegehalt des Gases nicht vermindert, und es findet keine Abkühlung statt. Trotzdem die Volumenergie also die gleiche geblieben ist, wurde sie

[1]) Dies kann geschehen, wenn man dieselbe fortgesetzt um ein geringes kleiner macht als den (abnehmenden) Druck des Gases.

doch entwertet, da v sich auf Kosten von p vergrößerte. Das Gas kann sich auch jetzt noch gegen einen äußeren Druck ausdehnen, aber nicht mehr gegen den Druck p_0 wie vorher, sondern nur noch gegen den geringeren Druck p_1, wodurch natürlich die mögliche Leistung mechanischer Arbeit kleiner geworden ist. Das Gas hat also Arbeitsfähigkeit verloren, trotzdem sein Energiegehalt derselbe geblieben ist.

Um den ursprünglichen Zustand des Gases wiederherzustellen, muß neue mechanische Energie zur Kompression auf das alte Volumen herbeigeholt werden. Dann wird das Gas dabei freilich über die (bisher gleichgebliebene) Anfangstemperatur erwärmt, und man muß ihm einen der mechanischen Kompressionsarbeit entsprechenden Betrag an Wärmeenergie entziehen, um den ursprünglichen Zustand herzustellen. Das Gas ist dann zwar in den Anfangszustand zurückgebracht, dafür ist aber ein fremdes Hilfsquantum mechanischer Energie in Wärme verwandelt und dadurch seinerseits entwertet worden. Die mechanische Energie kann nämlich durch Kompression eines Gases von sehr hoher Temperatur in ein äquivalentes Wärmequantum von beliebig hoher Temperatur verwandelt werden, ist also gewissermaßen eine Energie von unendlich hoher „Temperatur". Sobald sie aber in Wärme von der bestimmten Temperatur T verwandelt wurde, ist die Verwendbarkeit des Energiequantums begrenzt, und es ist dadurch entwertet.

Bei der Ausdehnung gegen ein Vakuum bleibt also der Energiegehalt des Gases derselbe, aber er wird entwertet. Der Vorgang kann nicht mit Verwendung der erhaltenen Energiebeträge allein rückgängig gemacht werden, wie im ersten Falle, er ist somit irreversibel. Um die Entwertung der Energie auszugleichen, muß die Wertigkeit eines entsprechenden andern Energiequantums herabgesetzt werden.

29. **Maximum der Entropie.** Sowie ein Prozeß nicht reversibel verläuft, findet nach dem Vorigen stets eine mehr oder minder große Entwertung der Energie statt, die zwar auf ein anderes Energiequantum übertragen, aber niemals wieder rückgängig gemacht werden kann. Da nun fast alle Prozesse in der Natur nicht vollständig reversibel verlaufen (Reibungsverluste usw.), so wird fortwährend die im Weltall vorhandene Energiesumme entwertet. Die Gesamtsumme ΣQ bleibt zwar konstant, aber $\frac{Q}{T}$ wächst auf Kosten von T, die Wärme breitet sich also aus auf neue Wärmekapazitäten, die Entropie strebt einem maximalen Betrage zu, und die Temperatur nähert sich einem allgemeinen Mittelwert. Dieser letztere ist durchaus nicht $T = 0$, es ist somit ein großes Mißverständnis, wenn man annimmt, daß allgemeiner „Wärmetod" das Ende alles organischen Lebens wäre, d. h. die schließliche Abkühlung auf 0^0 absol. Temp. Vielmehr wird dies bei allgemeinem Temperaturausgleich stattfinden, wenn kein Punkt höherer Temperatur mehr einen Temperaturfall der Wärme möglich macht.

30. **Maximale Arbeitsleistung.** Beim reversiblen Verlauf der Ausdehnung eines Gases wurde die Arbeit $dA = \frac{Q}{T} dT$ gewonnen, bei der nicht reversiblen war sie aber $= 0$. Wenn der Außendruck zwischen dem Druck des Gases und dem Druck 0 liegt, so ist ein Arbeitsgewinn zwar möglich, aber er ist kleiner. Der maximale Arbeitsgewinn ist also stets zu verzeichnen beim

vollständig reversiblen Verlauf einer Änderung des Systems, und zwar ist derselbe unabhängig vom Wege, auf dem das System aus einem bestimmten Anfangszustande in einen bestimmten Endzustand übergeht. Sonst würde ein Verstoß gegen den I. Hauptsatz der Wärmetheorie vorliegen (vgl. Nr. 10).

31. **Freie Energie.** Es sei ein Gasvolumen gegeben in einer Umgebung von gleichem Druck und gleicher Temperatur T. Sein Energieinhalt beträgt dann $\frac{Q}{T}$ T. Wird die Temperatur des Gasvolumens um dT erhöht durch Wärmezufuhr von außen, so wächst der Druck, und das Gas kann sich unter Leistung der Arbeit $\frac{Q}{T}$ dT ausdehnen, bis die Temperatur wieder auf T gefallen ist. Dann ist das System bestehend aus Gasvolumen und Umgebung nicht mehr fähig, eine mechanische Arbeit zu leisten. Es hat zwar noch den Wärmeinhalt $\frac{Q}{T}$ T, derselbe ist aber nicht in Arbeit umsetzbar, weil — innerhalb des Systems — die Temperatur nicht fallen kann. Es war somit nur der Betrag $\frac{Q}{T}$ dT zu beliebiger Arbeitsleistung disponibel oder „frei“, wo dT den möglichen Temperaturfall angibt. Wenn die Umgebung des Gasvolumens -273^0 beträgt, so ist der mögliche Wärmefall = T, dann ist also der gesamte Energieinhalt disponibel oder frei.

Der Begriff der „freien Energie“ wurde präzisiert von Helmholtz[1]) nachdem vorher schon Massieu[2]) und Willard Gibbs[3]) ähnliche Betrachtungen über das Wesen der Wärmeenergie angestellt hatten.

Die mechanische und elektrodynamische Energie sind stets ihrem vollen Betrage nach in mechanische Arbeit umsetzbar (vgl. Nr. 28), also ihrem Wesen nach stets ganz „frei“, nicht nur zu gewissem Anteile, wie die Wärme.

32. **Historisches über den II. Hauptsatz.** Carnot[4]) erkannte zuerst, daß die Umwandlung von Wärme in Arbeit einen maximalen Betrag unter günstigsten Umständen erreichen kann, der dem Temperaturfall proportional und vom Wege der Umwandlung unabhängig ist, sowie dieselbe reversibel geleitet wird (Carnotscher Kreisprozeß). Das quantitative Umsetzungsverhältnis zwischen Wärme und Arbeit berechnete er in einem speziellen Falle annähernd richtig, doch erkannte er nicht die universelle Gültigkeit dieses Zahlenfaktors. Da er die Wärme noch als Stoff auffaßte, hielt er die Chute du Calorique nur für eine Entwertung, nicht auch für eine Verminderung des Energiebetrages. Den I. Hauptsatz verwendete er stets als selbstverständlich, ohne seine Tragweite zu erkennen. Die mathematische Durcharbeitung von Carnots mehr philosophischen Betrachtungen lieferte Clapeyron.[5])

Clausius[6]) gab die kinetische Auffassung vom Wesen der Wärme, stellte Carnots Betrachtungen danach richtig und brachte sie mit dem I. Hauptsatz zusammen. Er ist somit der eigentliche Vater der Thermodynamik. Die

[1]) Helmholtz, Sitzber. Berl. Akad. 1882. Ges. Abhdlg. II 958. — [2]) Massieu, Journ. de Phys. **6** 216 1877. — [3]) Gibbs, Trans. Connect. Akad. III 1875—78. — [4]) Carnot, Puissance motrice du feu. Paris 1824. — [5]) Clapeyron, Pogg. Ann. **59** 446 (1843). — [6]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 1850.

Arbeiten von Clausius wurden erweitert besonders von Thomson[1]) und Rankine[2]), welch letzterer auch statt des von Helmholtz und Mayer fälschlich verwendeten Wortes „Kraft" den Ausdruck „Energie" einführte.

Die Anwendungen der Thermodynamik auf technische Prozesse (z. B. die Dampfmaschine) gaben Clausius und besonders Zeuner[3]), die Anwendungen auf physikalisch-chemische Vorgänge (Lösung, Änderung des Aggregatzustandes usw.) besonders Kirchhoff.[4])

Die weitere Entwicklung der Thermodynamik, die neben den idealen reversiblen Prozessen sich in neuerer Zeit auch besonders mit dem Studium der in der Natur fast ausschließlich vorkommenden irreversiblen Vorgänge beschäftigt, knüpft sich besonders an die Namen Helmholtz, Gibbs, Duhem, Planck, van t'Hoff und Nernst.

2. Abschnitt. Atom- und Molekulartheorie.

1. Kapitel.

Atomtheorie.

33. Grenzen der Teilbarkeit und Sichtbarkeit.

Die Atomtheorie gründet sich bekanntlich auf die Beobachtung, daß die chemischen Verbindungen selbst bei weitgehendster Teilung stets dieselbe Zusammensetzung behalten, schließlich also aus kleinsten Molekülen bestehen müssen, deren jedes aus den gleichen Atomen zusammengesetzt ist. Eine Grenze der Teilbarkeit ist dadurch gegeben, es fragt sich nur, wieweit wir uns derselben mit mechanischen oder sonstigen Hilfsmitteln annähern können.

Die Dimensionen der Moleküle können auf Grund verschiedener Betrachtungen der kinetischen Gastheorie berechnet werden. Die Durchmesser der Moleküle schwanken etwa von 0,0008 μ[5]) (Chloroform) bis 0,00009 μ (Wasser). Lobry de Bruyn[6]) berechnet den Durchmesser der kolloidalen Stärke-Moleküle zu 0,005 μ.

Man hat andrerseits gefunden:

Zellen der Baumwollenfaser	4—12 μ
kleinste Pflanzenzellen	2 μ
Bakterien	1 μ
Elektrolytische Metallschichten[7])	0,001 μ—0,0003 μ
Ölschichten (Röntgen)[8])	0,00056 μ

Die Dicke der Ölschichten reicht also bereits nahe an die molekularen Dimensionen heran.

Berthelot[9]) gibt an, daß durch den Geruch noch $^1/_{100}$ eines Billionstel gr Jodoform wahrnehmbar sei. Dies sind jedoch mindestens 400000 Moleküle. Nach Bunsen[10]) soll noch $^1/_3$ Millionstel mg Natrium spektralanalytisch nachweisbar sein. Dies sind aber mehr als 1 Billion Atome.

---

[1]) Thomson, Phil. Mag. (4) 4 8. 105. 160. 1851. — [2]) Rankine, Phil. Mag. (4) 7 249. 1851. — [3]) Zeuner, Technische Thermodynamik. 1859. — [4]) Kirchhoff, Ges. Abh. 454 ff. — [5]) $\mu = 0{,}001$ mm. — [6]) Lobry de Bruyn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 19 251. — [7]) Bernstein, Drud. Ann. 14 172. Oberbeck, Wied. Ann. 31 337; auch Königsberger u. Müller, Phys. Z. 6 849. — [8]) Röntgen, Wied. Ann. 41 321; noch kleinere Werte findet Fischer, Wied. Ann. 68 414. — [9]) Berthelot, Compt. Rend. 138 1249. — [10]) Bunsen, Pogg. Ann. 110 168.

Interessant ist die Frage, ob es jemals gelingen kann, die Moleküle dem Auge sichtbar zu machen. Helmholtz[1]) gibt 0,25 μ als Grenze der erreichbaren Leistungen von Mikroskopen an, weil Diffraktionsstörungen eintreten, sowie man in das Bereich der Lichtwellenlängen kommt (0,7—0,3 μ). Von Siedentopf und Zsigmondy[2]) ist ein neues ultramikroskopisches Prinzip unter Ausnutzung der Reflexion seitlichen Lichtes und der Fluoreszenz ausgearbeitet, das einzelne Teilchen von 0,004 μ zu unterscheiden gestattet, z. B. die kolloidalen Goldteilchen im Rubinglas. Raehlemann[3]) konnte in klaren Lösungen gemischter Farbstoffe die verschiedenen Teilchen des Gemisches erkennen. Man kann also wohl sagen, daß es in kolloidalen Lösungen hier gelungen ist, die Moleküle sichtbar zu machen.

34. **Gesetz der konstanten Proportionen.** Proust[4]) wurde zuerst auf die Tatsache aufmerksam, daß chemische Verbindungen, z. B. Schwefelkupfer, stets bis in die kleinsten Teilchen, ganz unabhängig von allen sonstigen Umständen, aus den chemischen Bestandteilen, hier Cu und S, in konstanter Proportion zusammengesetzt sind. Er wies dies nach an Mineralien verschiedener Herkunft. Berthollet (1803) und Marignac (1865)[5]) glaubten zugunsten gewisser Hypothesen diesem Gesetze nur beschränkte Gültigkeit zusprechen zu dürfen und vermuteten besonders eine Abhängigkeit der Proportionen von der Temperatur. Durch seine klassischen Untersuchungen konnte aber Stas[6]) die Gültigkeit des Gesetzes erweisen, soweit die Analysengenauigkeit eben zuläßt.

Er zeigte, daß aus 100 Teilen Silber sich stets die gleiche Menge Chlorsilber bildet, wenn:

1. Silber in Chlorgas verbrannt wird 132,842 gr AgCl
2. Silber in Salpetersäure gelöst und durch gasförmige Salzsäure gefällt wird 132,847 gr AgCl
3. ebenso durch wässrige Lösung von Salzsäure gefällt wird 132,848 gr AgCl
4. ebenso durch Ammoniumchlorid gefällt wird 132,842 gr AgCl.

35. **Gesetz der multiplen Proportionen.** Eine scheinbare Ausnahme vom Gesetz der konstanten Proportionen liegt in solchen Fällen vor, wo Verbindungen zweier Stoffe in mehreren Verhältnissen bekannt sind, z. B. bei C und O, die sich im Verhältnis 12 : 16 und 12 : 32, bei In und O, die sich im Verhältnis 228 : 16, 114 : 16, 228 : 48, 114 : 32, 228 : 80 verbinden. Daß hier gleichwohl eine Regelmäßigkeit und zwar ein ganzzahliges Verhältnis zwischen den einzelnen Verbindungen vorliegt, wurde von Dalton[7]) und von Wollaston[8]) gezeigt. Berzelius[9]) stellte das Gesetz der multiplen Proportionen durch seine Untersuchung der Bleioxyde definitiv sicher.

36. **Gesetz der chemischen Äquivalente.** Die Erkenntnis, daß die Beziehung der Proportionalität nicht nur bei den Verbindungen zweier Elemente besteht, sondern daß gewisse Zahlenverhältnisse allgemein gültig sind, bedeutete einen weiteren Schritt in der Entwicklung der Atomtheorie. Es ist

---

[1]) Helmholtz, Pogg. Ann., Jubelbd. 1874 557. — [2]) Siedentopf u. Zsigmondy, Drud. Ann. **10** 1. — [3]) Raehlemann, Phys. Z. **4** 884. — [4]) Proust, Journ. de phys. 1801—6. — [5]) Marignac, Lieb. Ann. Suppl. **4** 206. — [6]) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen. Deutsch von Aronstein, Leipzig 1867. — [7]) Dalton, New system of Philosophical Chemistry. London 1808. Vorläufige Mitteilung schon 1803. — [8]) Wollaston, Phil. Trans. 1808. — [9]) Berzelius, „Versuch die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur miteinander verbunden sind." Gilb. Ann. **37** 249. 425, **38** 11 (1811).

durchaus nicht selbstverständlich, wenn 23 gr Natrium sich mit 35,5 gr Chlor und 80 gr Brom verbinden, daß die zur Sättigung von 35,5 gr Chlor erforderlichen 39 gr Kalium nun auch 80 gr Brom binden, also den 23 gr Natrium überall äquivalent sind. Torbern Bergmann (1735—84) beobachtete schon, daß die zur Neutralisation einer gegebenen Säuremenge erforderliche Menge beliebiger Metalloxyde stets die gleiche Menge Phlogiston (Sauerstoff) enthielt. Konsequent durchgeführt wurde das Gesetz der universellen Äquivalenz bestimmter Mengen der einzelnen Stoffe von J. B. Richter (1791 bis 1802) ebenfalls bei der Neutralisation von Basen durch Säuren. Die definitive Sicherstellung brachten dann die Arbeiten von Berzelius und Stas über die Wechselzersetzung der Salze.

37. **Historisches zur Atomtheorie.** Alle die vorerwähnten Gesichtspunkte leiten hin zur Annahme letzter kleiner nicht weiter teilbarer Atome von konstanter und für dieselbe Art durchaus gleicher Masse. Dieser schon von der altgriechischen Philosophie vorbereitete Gedanke wurde in moderner Form ausgesprochen von Dalton[1]), freilich auf Grund etwas andrer (molekulartheoretischer) Erwägungen, als oben von uns gegeben wurden.[2]) Die Daltonsche Atomtheorie wurde von den Philosophen der Hegelschen Schule, die konstante Raumerfüllung postulierten, vergeblich bekämpft.

Dalton führte die chemischen Formeln ein, er schrieb 2 HO und auf Vorschlag von Poggendorff und Liebig dann H_2O. Auch die Bezeichnung „Atomgewicht“ für die chemischen Verhältniszahlen rührt von Dalton her, da aus seiner Theorie folgt, daß die Atome K und Na im Gewichtsverhältnis 23:39 stehen.

38. **Bestimmung des Atomgewichts.** Um das Atomgewicht eines chemischen Elementes zu ermitteln, muß man nacheinander feststellen 1. das Äquivalentgewicht, 2. die Wertigkeit des Elementes.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes gibt es zwei Methoden:

1. Man ermittelt z. B., wieviel Chlor sich mit 10 gr Wasserstoff verbindet (gefunden wird 352 gr), dann wieviel Silber sich mit ebendieser Chlormenge verbindet (gefunden wird 1071 gr). Demnach sind 1071 gr Silber den 10 gr Wasserstoff äquivalent.

2. Man löst ein Metall von bekanntem Äquivalentgewicht, z. B. 1071 gr Silber in Salpetersäure auf und fällt es als Chlorsilber mit Kaliumchlorid oder Bariumchlorid aus. Erforderlich sind (745 gr resp. 1033 gr). Es entstehen 1423 gr Chlorsilber, die 352 gr Chlor enthalten (s. oben). Also sind enthalten

in 745 gr Kaliumchlorid 745 — 352 = 393 gr Kalium
in 1033 gr Bariumchlorid 1033 — 352 = 681 gr Barium

und diese Metallmengen sin 10 gr Wasserstoff äquivalent.

Eine Entscheidung, ob diese Zahlen das Atomgewicht selbst oder Bruchteile resp. Vielfache desselben darstellen, ist ohne weiteres nicht zu erbringen. Wir wissen, daß 10 gr Wasserstoff durch 681 gr Barium ersetzbar sind, also jedes H-Atom durch das 68,1fache des Gewichts an Barium. Dann würde 68,1 das Atomgewicht des Bariums sein, wenn dasselbe einwertig ist. Wenn aber ein Ba-Atom zwei H-Atome ersetzt, d. h. zweiwertig ist, so würde ein Ba-Atom doppelt so viel wiegen, nämlich das 136fache eines H-Atoms.

Bei Ermittlung der Wertigkeit eines Elementes hat man verschiedene Anhaltspunkte.

---

[1]) Dalton 1808. New system of Philosophical Chemistry. — [2]) vgl. Roscoe u. Harden, Daltons Atomtheorie. Übersetzt v. Kahlbaum. Leipzig 1898. Wollaston wird oft irrtümlich mit Dalton hier zusammen genannt. Er ließ nur die Äquivalenztheorie gelten, gestützt auf Beobachtungen bei der Elektrolyse. Seine Theorie wurde durch Gmelin ausgebaut, der HO und NH statt H_2O und NH_3 schrieb, und scheiterte am Gesetz der multiplen Proportionen.

1. Prinzip der Ähnlichkeit. Berzelius fand z. B., daß 54 gr Aluminium sich mit 48 gr Sauerstoff verbinden. Da O = 16, wäre je nach der angenommenen Formel für Aluminiumoxyd

Al O	Al = 18	2wertig
$Al\ O_3$	= 54	6wertig
Al_2O_3	= 27	3wertig.

Berzelius entschied sich für letztere Formel, weil das Al_2O_3 in seinem Verhalten dem Eisenoxyd sehr ähnlich ist und für dieses die Formel Fe_2O_3 feststand.

2. Isomorphismus. Ähnliche Verbindungen haben gleiche Kristallform. Aus dem Isomorphismus des Thallosulfates mit K_2SO_4, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4 wurde dessen Formel zu Tl_2SO_4, nicht zu $TlSO_4$ angenommen, woraus die Einwertigkeit des Thallium hervorgeht.

3. Regel von Dulong und Petit. Sie stellt die rein empirisch ermittelte[1]) Tatsache fest, daß das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme, d. h. also die spezifische Wärme der einzelnen Atome nahezu konstant ist. Wir haben z. B.

für Ag $108 \times 0{,}057 = 6{,}156$
„ Au $197 \times 0{,}032 = 6{,}304$.

Für Metalle ist der Wert des Produktes stets etwas größer als 6.[2])

Das Kupfer verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen

a) 64 gr Cu mit 16 gr O
b) 128 gr Cu mit 16 gr O.

Man kann nun annehmen Cu = 64, dann wäre a = CuO, b = Cu_2O oder Cu = 128, dann wäre a = CuO_2, b = CuO, d. h. Kupfer zweiwertig und einwertig, oder vierwertig und zweiwertig. Nun ist die spezifische Wärme 0,095, und die Dulongsche Zahl 6 dividiert durch 0,095 gibt 63, was die obige Unsicherheit zugunsten der Annahme Cu = 64 entscheidet.

Das Dulongsche Produkt ist nicht in allen Fällen genau das gleiche, weil die spezifische Wärme von der Temperatur abhängig ist, und zwar durchweg, indem sie mit derselben ansteigt.[3]) Ihre Werte ändern sich vom absoluten Nullpunkt der Temperatur (— 273°) bis zu den Schmelzpunkten um 300%.[4]) Besonders fühlbar ist dies bei den Elementen mit kleinem Atomgewicht. Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs (als Kohle) ist z. B.[5])

bei	60°	0,1532	das Dulongsche Produkt	1,84
„	250°	0,3026	„ „ „	3,64
„	1000°	0,4589	„ „ „	5,51.

Das Dulongsche Produkt nähert sich also hier dem Wert 6 bei höheren Temperaturen an, dasselbe gilt z. B. beim Bor, Silicium, Beryllium.

Für Beryllium kamen z. B. die Atomgewichte 9,1 und 13,6 in Frage.[6]) Die spezifische Wärme (20°) ist 0,506, es würde sonach $\frac{6}{0{,}506} = 12$ mehr für Be = 13,6 sprechen. Andere Gründe machen aber die Annahme Be = 9,1 sicher, wodurch das Dulongsche Produkt hier freilich 4,5 wird.

4. Bestimmung der Dampfdichte. Diese Methode[7]) gründet sich auf die später zu besprechende Regel von Avogadro, wonach alle Gase im gleichen Volumen bei gleichen Bedingungen des Druckes und Temperatur aus gleichviel Molekülen bestehen. Wiegt nun 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck 0,08955 gr und Sauerstoff 1,429 gr, so gestattet dies den Schluß, daß das Sauerstoffmolekül 16 mal so schwer ist als das Wasserstoffmolekül. Ein Schluß auf die Größe des Atomgewichts ist natürlich nur möglich, wenn man weiß, wieviel Atome im Molekül vorhanden sind, was in anderer Weise ermittelt werden muß. (Bei Wasserstoff, Sauerstoff z. B. 2, bei Quecksilberdampf 1, bei Schwefel, Halogenen usw. 2 oder 4 und mehr Atome.)

---

[1]) Dulong u. Petit, Ann. Chim. Phys. **10** 395 (1819). — [2]) Waterman, Phys. Rev. **4** 161 (1896). — [3]) Tilden (Proc. Roy. Soc.) **71** 220; auch Schmitz, Proc. Roy. Soc. **72** 177. — [4]) Man müßte die spezifischen Wärmen der Elemente bei vergleichbaren Temperaturen einsetzen, also z. B. bei den Schmelzpunkten. Das Dulongsche Produkt wird dann schon etwas gleichmäßiger (7,9—9,8). Die gewöhnlichen Schmelzpunkte sind jedoch auch noch nicht streng vergleichbare Temperaturen, wegen der Abhängigkeit vom Druck. Vgl. Laemmel, Drud. Ann. **16** 551. — [5]) H. F. Weber, Pogg. Ann. **154** 367 (1885). Kunz, Drud. Ann. **14** 309 findet etwas geringere Werte der spezifischen Wärme. — [6]) Nilsson u. Petterson, Z. phys. Chemie **1** 34 (1887). — [7]) Eine Kritik der Methode siehe z. B. Ramsay u. Steele, Z. phys. Chem. **44** 348.

5. Stellung im Periodischen System der Elemente. Die später (Nr. 42) zu besprechende tabellarische Anordnung der Elemente nach der Größe des Atomgewichts läßt erkennen, daß chemisch verwandte Elemente zusammenstehen. So ist dem Beryllium die dem Atomgewicht 9,1 entsprechende Stelle durch seine chemischen Eigenschaften angewiesen, während das Atomgewicht 13,6 (vgl. oben) es zwischen nicht verwandte Elemente stellen würde.

6. Anordnung der Spektrallinien. Die Verteilung der Liniengruppen im Spektrum steht in gewissen Beziehungen zum Atomgewicht der Elemente[1]) (vgl. Nr. 56). So konnte z. B. das Atomgewicht des Radiums von Runge und Precht[2]) berechnet werden.

39. **Einheit des Atomgewichts.** Die Atomgewichte sind eigentlich keine „Gewichte“, sondern nur relative Verhältniszahlen untereinander. Es ist deshalb nötig, das Atomgewicht eines Elementes (resp. einen Bruchteil oder ein Vielfaches desselben) als Einheit anzunehmen.

Es ist naheliegend, das kleinste der bisher ermittelten Atomgewichte, dasjenige des Wasserstoffs, als Einheit zu wählen. Dalton setzte zunächst das Gewicht des Wasserstoffmoleküls (H_2) = 1. Wollaston nahm O = 10, Berzelius O = 100. Man entschied sich darauf für O = 16, erst Stas führte H = 1 ein, weil er (nach der Hypothese von Prout) glaubte, die andern Atomgewichte würden sich bei genauer Messung als ganzzahlige Vielfache herausstellen.[3]) Heute halten noch einige Chemiker rein aus didaktischen Gründen an H = 1 als Grundlage fest, weitaus die meisten aber, besonders alle Vertreter der physikalischen Chemie, haben entschieden, das Atomgewicht des Sauerstoffs oder vielmehr den 16. Teil als Einheit festzulegen, der dem Atomgewicht des Wasserstoffs nahezu, aber nicht vollständig entspricht.

Es ist unzweckmäßig, H selbst als Einheit anzunehmen, weil in fast allen Fällen direkt das Verhältnis des Äquivalentgewichtes des betreffenden Elementes zu dem des Sauerstoffs experimentell bestimmt wird und erst mit Hilfe des Verhältnisses O : H auf H als Einheit reduziert werden muß. Dieses letztere ist aber schwer zu bestimmen, da man die verglichenen Gasmengen infolge ihres gegen die Gefäße verschwindenden Gewichts nicht genau abwägen kann, sondern dem Volum nach abmessen muß, und die Regel von Avogadro (vgl. Nr. 15 und 87) nicht ganz exakt ist, sondern bei steigenden Drucken ungenau wird. So fand Rayleigh[4]) bei kleinen Drucken O : H wie 16 : 1,0088, bei gewöhnlichem Druck 16 : 1,0076. Andere Forscher fanden andere Werte, von denen einige angeführt werden, um die Unsicherheit der Zahl zu illustrieren: Guye[5]) 1,00765, Rayleigh[6]) 1,0069, Noyes[7]) 1,0071, Morley[8]) 1,0076, nach Morley neu berechnet von Guye und Mallet[9]) 1,00764. Je nach der Wahl eines dieser Umrechnungsfaktoren würde sich das ganze System der gegen Sauerstoff bestimmten Atomgewichte bei Annahme von H = 1 verschieben, während bei Annahme von O = 16 nur das Atomgewicht des Wasserstoffs allein schwankend bleibt.

40. **Konstanz der Atomgewichte.** Es ist seit Begründung der Atomtheorie die Konstanz der Atomgewichtszahlen nur selten angezweifelt worden. Sie galt bisher als sichergestellt. Neuerdings hat freilich die Beobachtung, daß das Radiumatom eigentümliche Umwandlungen erfährt, diese Frage wieder angeregt.

Ramsay[10]) hat ferner beobachtet, daß das Atomgewicht des Stickstoffs in den Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H kleiner zu sein scheint als in den Nitraten oder Ammoniumsalzen (13,9 statt 14,01—14,04). Auch fand er mit

---

[1]) Runge, Verhdlg. Phys. Ges. **5** 313, Phys. Z. **4** 752. — [2]) Runge u. Precht, Phys. Z. **4** 285, auch Marshall Watts, Phil. Mag. (6) **6** 64. — [3]) Landolt u. Ostwald, Ber. Chem. Ges. **31** 2761 (1898); **36** 3759 (1903). — [4]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **73** 153, — [5]) Guye, Compt. Rend. **138** 1213. — [6]) Rayleigh, Chem. News **59** 147 — [7]) Noyes. Am. Chem. Journ. **11** 155. — [8]) Morley, Z. phys. Chem. **20** 68. 242 417. — [9]) Guye u. Mallet, Compt. Rend. **138** 1034. — [10]) Ramsay, Verh. Naturf. Ges. 1903, I 62.

Steele[1]) zusammen stets zu hohe Atomgewichte in gasförmigen Verbindungen. Wiewohl er selbst die Veränderlichkeit der Atomgewichte nicht für wahrscheinlich hält, glaubt er doch die Möglichkeit immerhin gelten lassen zu sollen.

41. **Numerische Beziehungen zwischen den Atomgewichten.** Döbereiner[2]) bemerkte, daß eine Reihe von Elementen in folgender Weise Gruppen (Triaden) bilden:

$$\mathrm{Na} = \frac{\mathrm{Li} + \mathrm{K}}{2} = \frac{7{,}03 + 39{,}15}{2} = 23{,}09 \text{ statt } 23{,}05$$

$$\mathrm{Br} = \frac{\mathrm{A} + \mathrm{J}}{2} = \frac{35{,}45 + 126{,}85}{2} = 81{,}15 \text{ statt } 79{,}96.$$

Weiter ausgearbeitet wurde dieses Triadensystem von Lenssen.[3])

Pettenkofer[4]) wies darauf hin, daß die Differenzen der Atomgewichte in den Reihen ähnlicher Elemente nahezu gleich oder Multipla gleicher Zahlen sind.

Man hat z. B.:

Li 7		Fl 19	
	> 16		> 16
Na 23		Cl 35	
	> 16		> 45
K 39		Br 80	
	> 46		> 47
Rb 85		J 127	
	> 48		
Cs 133			

Verallgemeinert wurde dieses Schema z. B. von Dumas.[5])

Von den zahlreichen andern Versuchen, Regelmäßigkeiten in den Atomgewichtsreihen aufzufinden, seien noch genannt die Arbeiten von Lorenz[6]), Thomsen[7]), Töpler[8]) und Rydberg.[9]) Letzterer stellt die Atomgewichte dar durch einen Ausdruck $P = N + D$, wo N eine gerade ganze Zahl ist für Elemente mit gerader Valenzzahl, andernfalls eine ungerade, D aber ein kleiner Betrag von ausgesprochen periodischem Charakter.

Partheil[10]) gibt eine Beziehung an zwischen den Atomgewichten und den Oktaven usw. gewisser Grundschwingungen. Batschinsky[11]) kommt auf Grund kinetischer Betrachtungen über die Atombewegungen zu dem Resultate, daß eine harmonische Beziehung zwischen den Quadratwurzeln der Atommassen bestehen muß, wie bei den Pendelschwingungen. Es ist in der Tat:

$$\sqrt{\mathrm{F}} = 3 \,.\, 1{,}46 \qquad \sqrt{\mathrm{S}} = 2 \,.\, 2{,}86$$
$$\sqrt{\mathrm{Cl}} = 4 \,.\, 1{,}49 \qquad \sqrt{\mathrm{Se}} = 3 \,.\, 2{,}96$$
$$\sqrt{\mathrm{Br}} = 6 \,.\, 1{,}49 \qquad \sqrt{\mathrm{Te}} = 4 \,.\, 2{,}82$$

Alle diese mehr oder weniger genauen Beziehungen haben von jeher Spekulationen veranlaßt, um die Atomgewichte als Multipla einer gemeinsamen Einheit hinzustellen.[12]) Prout (1815) und Meinecke[13]) nahmen den Wasserstoff als Uratom an und wollten alle nicht ganzzahligen Atomgewichte als falsch erklären. Heute ist aber zweifellos durch die Arbeiten von Berzelius,

[1]) Ramsay u. Steele, Z. phys. Chem. **44** 348. — [2]) Döbereiner, Gilb. Ann. **26** 331 (1817); Pogg. Ann. **15** 301 (1829). — [3]) Lenssen, Lieb. Ann. **103** 121 (1857). — [4]) Pettenkofer, Lieb. Ann. **105** 188 (1858). — [5]) Dumas, Compt. Rend. **45** 709. — [6]) Lorenz, Z. anorg. Chem. **12** 329, **14** 103. — [7]) Thomsen, Bull. Ak. Dan. 1894. — [8]) Töpler, Isis. Dresden 1896. — [9]) Rydberg, Z. anorg. Chem. **14** 66 (1897). — [10]) Partheil, Ber. pharm. Ges. **13** 466. — [11]) Batschinsky, Z. phys. Chem. **43** 372. — [12]) Vgl. hierzu Rudolphi, Chem. Ztg. **25** 1133. — [13]) Meinecke, Schweigg. Ann. **22** 138.

Turner, Seubert, Stas und Richards erwiesen, daß die Atomgewichte durchaus nicht immer ganze Zahlen sind. Es ist z. B.[1])

$$Ag = 107{,}9244 \pm 0{,}0136$$
$$Cl = 35{,}4565 \pm 0{,}0049$$
$$K = 39{,}1403 \pm 0{,}0059.$$

Auch die Hälfte oder der vierte Teil des H-Atoms ist nicht als Grundzahl zulässig.[2])

Sehr verführerisch war immer für solche Betrachtungen die ganzzahlige Proportion gerade der verbreitetsten Atome H : C : N : O = 1 : 12 : 14 : 16. Nach Guye[3]) sind aber die ganzen Zahlen nicht genau. Es ist vielmehr einzusetzen:

1,00765 : 12,003 : 14,007 : 16.

Man muß den Gedanken, daß die andern Atome aus verschiedenen Anzahlen eines gemeinsamen Uratoms aufgebaut seien, wohl gänzlich fallen lassen.

42. **Das periodische System der Elemente.** Die ersten Versuche, die Elemente nach steigendem Atomgewicht zu ordnen, führten bereits 1864 Newlands zur Entdeckung, daß man so Gruppen mit periodisch wiederkehrenden Eigenschaften erhält. Seine der Londoner Akademie überreichte Denkschrift fand aber keine Beachtung.[6])

Erst Mendelejeff[5]) und Lothar Meyer[7]) konnten gleichzeitig die Bedeutung des periodischen Systems gebührend hervorheben. Verschiedene Abänderungen wurden später vorgeschlagen von Thomsen[7]), Walker[8]) und Steigmüller[9]), wodurch die Trennung von Metallen und Metalloiden schärfer hervortrat. Stoney[10]) gab eine originelle Anordnung der Elemente auf einer Spirale, Ramsay[11]) führte die neu entdeckten Luftgase ein, Biltz[12]) schlug eine Zusammenfassung mehrerer verwandter Metalle als Gruppen an einer Stelle vor. Er bezeichnet als:

ΣCe die Elemente	La Ce Pr Nd
ΣPt	Os Ir Pt
ΣPd	Ru Rh Pd
ΣFe	Mn Fe Co Ni

Man erhält dann folgende Anordnung in 8 Gruppen mit abgerundeten Atomgewichten: (Seite 26).

Es ist noch folgendes zu bemerken:

1. Der Wasserstoff findet keinen Platz im periodischen System. Er ist seiner chemischen Natur nach auch in keine der Gruppen einzufügen. Er hat zwar viele Eigenschaften mit den Metallen gemeinsam, ist jedoch selbst keineswegs ein Metall, da er im festen Zustande ein Nichtleiter ist.[13])

---

[1]) van der Plaats, Compt. Rend. **116** 1364 (1893). — [2]) Hinrichs, Mon. Sc. (4) **20** I 419, tritt noch heute energisch dafür ein, daß alle Atomgewichte sich als Multipla von $^1/_2$ H darstellen lassen müßten. G. C. Schmidt, Chem. Z. **1** 177, 209 (1902), will $^1/_{2000}$ H (das Elektron) als Einheit annehmen. — [3]) Guye, Compt. Rend. **138** 1213; vgl. auch Guye u. Bogdan, Compt. Rend. **138** 1499; Jacquard u. Bogdan, Compt. Rend. **139** 49; Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **73** 153. — [4]) Vgl. dazu Seubert, Z. anorg. Chem. **9** 334. — [5]) Mendelejeff, Lieb. Ann. 8 Suppl. 1872, vorher in russischer Sprache. — [6]) Lothar Meyer, Lieb. Ann. 7 Suppl. 1869. — [7]) Thomsen, Z. anorg. Chem. **9** 190. 283. — [8]) Walker, Chem. News **63** 251 (1891). — [9]) Steigmüller, Z. phys. Chem. **39** 243 (1902). — [10]) Stoney, Phil. Mag. (6) **4** 411 (1902). — [11]) Ramsay, Ber. Chem. Ges. **31** 811 (1898). — [12]) H. Biltz, Ber. Chem. Ges. **35** 562. 4241 (1902). — [13]) Dewar, Chem. News **84** 281.

He 4	Li 7,03	Be 9,1	B 11	C 12,00	N 14,01	O 16	F 19
Ne 20	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,21	P 31,0	S 32,06	Cl 35,45
A 39,9	K 39,11	Ca 40,1	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Σ Fe 55—60
	Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 70	Ge 72,5	As 75,0	Se 79,2	Br 79,96
Kr 81,62	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89	Zr 90,6	Nb 94	Mo 96	Σ Pd 102—106
	Ag 107,93	Cd 112,4	In 115,1	Sn 119	Sb 120,2	Te 127,6	I 126,98
X 128	Cs 132,9	Ba 137,4	Σ Ce 139—144		Ta 187	W 184	Σ Pt 191—195
	Au 197,2	Hg 200	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,0		
		Ra 225		Th 232,5		U 238,5	

2. Die Atomgewichte der Luftgase sind noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt, da es schwer hält, sie vollständig zu isolieren.[1]) Das Argon macht etwa 0,93 Volumprozent der Luft aus, das Krypton 0,000005 Volumprozent, das Xenon 0,0000006 Volumprozent.

3. Die unzweifelhafte Zugehörigkeit einiger Elemente zu bestimmten chemischen Gruppen zwingt dazu, sie vor andere mit niederem Atomgewicht zu stellen, z. B. A vor K, Co vor Ni, Te vor J. Das Te ist vielleicht stets von einem höheren Homologen begleitet[2]), das noch nicht isoliert werden konnte und die Erhöhung des Atomgewichts veranlaßt. Dasselbe liegt wohl bei A vor. Über die Stellung von Co zu Ni ist Sicheres nicht bekannt.[3])

4. Das Ra wurde noch nicht in reinem Zustande dargestellt, sein Atomgewicht ist daher noch unsicher. Curie und Rudorf[4]) nehmen Ra = 225 an. Kohlrausch und Hennig[5]) berechnen aus der Leitfähigkeit der $RaBr_2$-Lösung Ra = 225. Runge und Precht[6]) wiesen aus der Anordnung der Spektrallinien die Zugehörigkeit zur Gruppe der Erdalkalien nach und berechneten Ra = 258, Marshall Watts[7]) erhielt jedoch auf demselben Wege das hiervon abweichende Resultat Ra = 224,9.

Die Periodizität der Eigenschaften tritt schon im chemischen Charakter der einzelnen Gruppen hervor.[8]) Die erste Gruppe enthält die inaktiven Gase[9]), dann steigt die Wertigkeit in den nächsten Gruppen bis zur fünften und nimmt bis zur achten wieder ab. (0 . 1 . 2 . 3 . 4 . 3 . 2 . 1.) Die ersten Gruppen enthalten die Metalle, die letzten vorzugsweise die Metalloide. Der Charakter jeder Gruppe ist in den niedersten Gliedern am stärksten ausgeprägt und ist bei den höheren abgeschwächt.

Die Zuteilung der Elemente zu den chemischen Gruppen macht es nötig, gewisse Stellen frei zu lassen, die aber zum Teil schon durch neuentdeckte Elemente ausgefüllt werden konnten (Sc, Ge, Ga). Für die an den betreffenden Stellen fehlenden Elemente kann

---

[1]) Vgl. Ramsay, Chem. News **87** 159. Moissan, Compt. Rend. **137** 600. — [2]) Vgl. Pellini, Gazz. chim. ital. **33** II 35; auch Scott, Proc. Chem. Soc. **18** 112; Norris, Jour. Am. Chem. Soc. **28** 1675. — [3]) Vgl. Biltz, Ber. **35** 562; Copaux, Compt. Rend. **140** 657. [4]) Rudorf, Z. phys. Chem. **50** 100. — [5]) Kohlrausch u. Hennig, Verh. Phys. Ges. **6** 144; Drud. Ann. **20** 96. — [6]) Runge u. Precht, Phys. Z. **4** 285; Phil. Mag. (6) **5** 476. — [7]) Vgl. Moissan, Rev. génér. de chimie pure et appl. **7** 73. — [8]) Marshall Watts, Phil. Mag. (6) **6** 64. — [9]) Cooke, Proc. Roy. Soc. **77** 148, glaubt allerdings bei sehr hohen Temperaturen Verbindungen des Ar und He mit Metalldämpfen beobachtet zu haben.

man auf Grund der Periodizität die chemischen Eigenschaften schon vor der Entdeckung der Elemente genau voraussagen. So schilderte Mendelejeff das noch unbekannte Scandium als: „Dem Bor analog, Atomgewicht 44, Oxyd der Formel R_2O_3, stärkere Basis als Aluminium, Sulfat schwer löslich, alaunartiges Doppelsalz mit K_2SO_4, Oxyd in Alkalien löslich, Salze farblos, mit KOH gallertartiger Niederschlag, deutliches Spektrum, kommt mit Yttrium vor und ist schwer davon zu trennen." Nilsson[1]) fand alle diese Voraussagen bestätigt, als er das neue Element Scandium isoliert hatte.

Ebenso wie die chemischen sind auch sämtliche physikalischen Eigenschaften nach den Gruppen übereinstimmend und in diesen auf- oder absteigend verteilt. (Schmelzpunkte, Atomvolumina, Kristallformen, Dehnbarkeit, Brechungsvermögen, Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität usw.) Sogar die Häufigkeit des natürlichen Vorkommens ist eine periodische Eigenschaft[2]); die Elemente finden sich in um so tieferen Erdschichten, je schwerer sie sind.[3]) Die Periodizität der Eigenschaften würde in vielen Fällen wohl noch deutlicher hervortreten, wenn man die Elemente nicht bei gewöhnlicher, sondern bei vergleichbaren Temperaturen betrachten würde.[4])

2. Kapitel.

Bildung von Molekülen.

43. **Größe der chemischen Kräfte.** Die Kräfte, welche die Atome zu Molekülen vereinigen, sind nicht meßbar. Der Beobachtung zugänglich ist nur die bei der Molekülbildung meist in Form von Wärme zutage tretende Arbeitsleistung. Der Wegefaktor dieses Energieproduktes kann nicht ermittelt werden, und somit läßt das Energiequantum nur eine annähernde vergleichende Schätzung der Kräfte selbst zu. Zudem haben wir es selten mit der Vereinigung vorher vollständig freier Atome zu tun, sondern ein Teil der beim Zusammentritt geleisteten Arbeit wird konsumiert zur Trennung der ursprünglichen Bindungen, so daß nur die Differenz zutage tritt.

Ferner kann die frei werdende Energie sich neben einer Wärmetönung auch äußern in Form elektrischer Energie, Lichtenergie, Schall, Volumvermehrung, oder sie bleibt latent als Schmelzwärme, Verdampfungswärme, Umwandlungswärme bei Modifikationsänderungen. Oft können diese Energiemengen freilich gemessen und in Rechnung gesetzt werden.

Der Prozeß der Molekülbildung braucht nicht reversibel zu verlaufen, so daß die maximale Arbeit geleistet wird. Dies wäre nur der Fall, wenn die Widerstand entgegensetzenden Kräfte gerade den Betrag der chemischen Anziehungskraft erreichen, die Atome also sehr langsam zusammentreten. Da die chemischen Kräfte von der Temperatur unabhängig scheinen[5]), so müßte bei reservíblem Verlaufe auch die Wärmetönung für verschiedene Temperaturen unveränderlich sein, was aber durchaus nicht zutrifft, sie nimmt gewöhnlich mit steigender Temperatur ab.

Die Atome prallen bei der Vereinigung zum Molekül vielmehr mit großen Geschwindigkeiten aneinander, und ihre kinetische Energie wird zum Teil in die Energie innerer Drehungen oder Oszillationen des Moleküls umgewandelt. Sowohl die äußere Bewegungsenergie der Atome und Moleküle, wie auch die damit in Beziehung stehende innere Energie der letzteren nimmt mit der Temperatur ab. Beim absoluten Nullpunkt werden die Molekülbildungen und Umsetzungen daher reversibel verlaufen, und die gesamte maximale Energieleistung tritt als Wärmetönung zutage. Für gewöhnlich ist dies aber nicht der Fall, und das von Berthelot[6])

---

[1]) Nilsson, Ber. Chem. Ges. **13** 1442 (1880). — [2]) De Launay, Compt. Rend. **138** 712. — [3]) Der hohe Wert der mittleren Erddichte (5,51) weist auch darauf hin. — [4]) G. Martin, Chem. News **90** 189. — [5]) Vgl. Dorn u. Völlmer, Wied. Ann. **60** 468. — [6]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4** 5 (1875). Essai de Mécanique Chimique 1878, früher schon von Thomsen, Pogg. Ann. **92** 34 1854.

zum III. Hauptsatz erhobene Principe du travail Maximum, das die Wärmetönung als Maß der Umsetzungsarbeit ohne weiteres annimmt, ist — außer bei — 273° — unrichtig, wenn es annähernd auch meist richtige Vergleichswerte ergibt.

Es ist sogar möglich, daß das neue Molekül eine ungewöhnlich große Energie innerer Bewegung besitzt, so daß die kinetische Energie der Atome dieselbe nicht zu liefern vermag und nicht nur die gesamte Wärmetönung des Prozesses, sondern auch Wärmeenergie der Umgebung herangezogen werden muß, um die der betreffenden Temperatur entsprechende Menge innerer Energie zu erhalten. Dann geht die Reaktion unter Wärmeaufnahme (endothermisch) und nicht mehr exothermisch vor sich. Besonders leicht wird dieser Fall natürlich bei hohen Temperaturen eintreten.

44. **Natur der chemischen Kräfte.** Die Frage nach der Natur der chemischen Kräfte kann nicht mit Gewißheit beantwortet werden. Sicher ist nur, daß sie nicht auf der reinen Massenanziehung (vgl. Nr. 9) beruhen, denn sonst müßte z. B. der Sauerstoff vom Quecksilber stärker festgehalten werden als von dem neunmal leichteren Magnesium, was durchaus nicht der Fall ist.

Auf die Entdeckung Davys, daß viele chemische Verbindungen bei der Elektrolyse in ein elektronegatives Anion und ein elektropositives Kation zerfallen, gründete Berzelius 1810 die sogenannte dualistische Theorie.[1]) Hiernach sollte z. B. das K_2SO_4, das in wässriger Lösung durch den elektrischen Strom in H_2SO_4 ($H_2O + SO_3$) und 2 KOH ($K_2O + H_2O$) zerfällt, auch aus K_2O und SO_3 aufgebaut sein und durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten werden. Die konsequente Durchführung dieses Prinzipes gab dann aber zu vielen Irrtümern Anlaß. Die Elektrolyse des KCl z. B. liefert K_2O und Cl_2, also sollte es auch Sauerstoff enthalten, und das Chlor wurde als Oxyd eines unbekannten Elementes angesprochen.

Ein offenkundiger Widerspruch gegen die elektrochemische Theorie liegt in der Tatsache, daß auch gleichartige Atome sich zu sehr stabilen Molekülen vereinigen können, z. B. 2 H zu H_2, 2 Cl zu Cl_2, und daß gerade dann Molekülbildung eintritt, wenn bei der Elektrolyse die Atome ihrer elektrischen Ladung beraubt werden, die sie im Zustande der Ionen besitzen. Laurent nahm daher ganz im Gegenteil eine allgemeingültige Vertretbarkeit aller Elemente durcheinander an. Als klassisches Beispiel diente hier die Substitution des positiven Wasserstoffs in der Essigsäure CH_3COOH durch Chlor (Cl_3COOH), ohne daß der Charakter der Säure wesentlich geändert wird. Dumas, und nach ihm besonders Hofmann und Würtz beim Studium der organischen Ammoniakverbindungen bauten dann die Unitarische oder Typentheorie aus, deren Übertreibungen Wöhler sehr geistreich in dem Pseudobrief eines Herrn S. C. H. Windler[2]) an Dumas verspottete.

Die Wahrheit liegt zweifellos in der Mitte zwischen beiden Theorien.[3]) Die chemische Anziehung beruht auf einer besonderen Kraft, die den einzelnen Atomarten charakteristisch ist und einen mehr oder wenigez polaren, d. h. zu zwei Grenzfällen hinneigenden Charakter besitzt, was sich neben anderem besonders in einer Vorliebe für die Aufnahme positiver oder negativer elektrischer Ladungen äußert, ohne auf elektrostatischer Anziehung zu beruhen. Thomson (vgl. Nr. 72) stellt sie dar als eine Art elektrodynamischer Anziehung zwischen elektrischen Resonatoren.

Die gegenseitige Anziehung der Atome, d. h. ihre Verwandtschaft ist um

[1]) Vgl. Helmholtz, Elektrochemische Theorie der Valenzen. Vorträge u. Reden. 1884, 2 313. — [2]) S. C. H. Windler, Lieb. Ann. **33** 308, 1840. — [3]) Vgl. Nernst, Verh. Naturf. Ges. **1901** I 83.

so größer, je verschiedener der Charakter ihrer chemischen Kräfte ist. Elektropositiv sind vor allen die Elemente der 2—4 Reihe des periodischen Systems, während bei denen der letzten Reihen der negative Charakter vorherrscht. In den mittleren Gruppen und ebenso in den höheren Gliedern der Reihen ist die Polarität und ebenso die chemische Kraft abgeschwächt.[1]) Die Beziehung zwischen der Verschiedenheit des chemischen Charakters und der damit zunehmenden Festigkeit der Bindung mag folgende Tabelle illustrieren:

Cl_2O	sehr unbeständig, explodiert bei Berührung
Cl_3N	„ „ „ beim Erhitzen
Cl_4C	als Flüssigkeit beständig, als Dampf zersetzt
Cl_3B	„ „ „ ebenso als Dampf
Cl_2Be	beständiges Salz
$ClLi$	„ „

und ebenso die folgende Zusammenstellung, wenn man die frei werdende Wärmemenge bei der Bildung der Stoffe als Maß der chemischen Kraft annähernd gelten läßt:

$N + 3H = NH_3$	$+ 12000$ cal	$N + 3Cl = NCl_3$	$- 31800$
$P + 3H = PH_3$	$+ 4300$	$P + 3Cl = PCl_3$	$+ 45500$
$As + 3H = AsH_3$	$- 44100$	$As + 3Cl = AsCl_3$	$+ 71500$
$Sb + 3H = SbH_3$	$- 81800$	$Sb + 3Cl = SbCl_3$	$+ 91400$

Man sieht hier deutlich, daß der negative Charakter mit fortschreitendem Atomgewicht in derselben Gruppe von Elementen abgeschwächt wird.

Der Kohlenstoff verdankt seiner Stellung in der Mitte des periodischen Systems die Fähigkeit, beständige Verbindungen mit elektronegativen, ebenso wie mit elektropositiven Elementen einzugehen, z. B. CCl_4 und CH_4 zu bilden.

45. **Chemische Valenzen.** Die Beobachtung, daß die Verbindung der Atome mit anderen stets in ganzzahligen Verhältnissen erfolgt, führte zum Begriffe der Wertigkeit der Atome und der Valenzen.

Die Frage, ob die Wertigkeit eines Atoms veränderlich ist oder nicht, wurde viel umstritten. Die scheinbaren Ausnahmen von der konstanten Valenz wurden durch Annahme von Doppelbindungen (z. B. $H_2C = CH_2$) oder durch Verdoppelung der Formel (z. B. $Cl_3Fe — FeCl_3$) erklärt. Nun ist aber z. B. für das Indium ein Wechsel der Valenz ganz zweifellos festgestellt durch die Beobachtung von Nilsson und Petterson[2]), daß die drei Chloride InCl, $InCl_2$ und $InCl_3$ in Dampfform als einfache Moleküle existieren. Auch für den Kohlenstoff, dessen Vierwertigkeit sonst stets durch Doppelbindungen gerettet werden konnte (im CO freilich nur durch Annahme einer vierfachen Bindung), ist neuerdings[3]) scheinbare Dreiwertigkeit im Triphenylmethan beobachtet. Es ist also als sicher anzunehmen, daß viele Elemente mit wechselnder Valenz auftreten können[4]) und daß man eine „Doppelbindung" nicht als gleichzeitige Betätigung zweier Valenzen auffassen muß, sondern sie auch als zeitweiliges Versagen je einer Bindung bei den beiden betreffenden Atomen auffassen kann.

---

[1]) Während der Sauerstoff nur negative Ionenladungen aufnimmt, vermag z. B. das Selen und noch mehr das Tellur negative und positive Ionen zu bilden. Vgl. Müller u. Nowakowski, Z. f. Elektrochemie **11** 521. 931 und Leblanc, ebd. **11** 813, **12** 649.

Die Beobachtung von Thomson (Z. f. Elektrochem. **2** 286) daß die Halogenatome in gasförmigem Zustande positive und negative Ladungen aufnehmen, beruht wohl auf einem Irrtum. Vgl. dazu auch Schuster, Proc. Roy. Soc. **47** 526; Giese, Wied. Ann. **37** 576; Stieglitz, Journ. Am. Chem. Soc. **23** 797; Morris Airey, Drud. Ann. **1** 466, Phil. Mag. (5) **49** 307 und Thomson, Phil. Mag. (5) **49** 404. — [2]) Nilsson u. Petterson, Z. phys. Chem. **2** 669 (1868). — [3]) Gomberg, Ber. Chem. Ges. **33** 3150, **37** 2033. — [4]) Über eine vermeintliche Abhängigkeit der Wertigkeit von der Temperatur vgl. Nef, Journ. Am. Chem. Soc. **26** 1549; Billitzer, Monatsh. d. Chem. **25** 391; Abegg u. Hinrichsen, Z. anorg. Chem. **43** 122.

Die neuere Valenztheorie[1]) nimmt an, daß jedes Atom Haupt- und Nebenvalenzen besitzt, deren erstere stärker und ausgesprochen polar sind, positiv für die Metalle, negativ für die Metalloide. In den Gruppen des periodischen System steigt ihre Zahl bis zur C-Gruppe an und fällt dann wieder in den folgenden. Dazu kommen dann noch die paarweise auftretenden Nebenvalenzen, die nach der früheren Anschauung sich gegenseitig sättigen sollten, nach der neueren aber je ein positives oder negatives Elektron gebunden halten, das hier ganz die Rolle eines einwertigen Atomes vertritt.[2]) Besonders kommen die Nebenvalenzen zur Geltung bei der Bindung von gleichartigen Molekülen (Polymerisation), von Kristallwasser oder bei der Bildung komplexer Ionen.

Die Valenzen sind sicher in bestimmter räumlicher Anordnung an den Atomen verteilt, die gewissen Gesichtspunkten der Elastizitätstheorie der Kristalle zufolge[3]) keine Kugelgestalt besitzen können, sondern in den drei Dimensionen ungleiche Durchmesser besitzen, also mehrere ausgezeichnete Punkte der Oberfläche aufweisen, welche vielleicht den Sitz der Valenzen darstellen. Es folgt hieraus, daß die Anordnung der Valenzen am Atom im allgemeinen nicht in eine Ebene fallen wird, daß also die Moleküle räumliche Struktur besitzen und durch die chemischen Konstitutionsformeln in der Ebene des Schreibpapiers nur symbolisch dargestellt werden.

Beim Kohlenstoffatom im speziellen ist die räumliche Anordnung der vier Valenzen an den Ecken eines Tetraeders sicher erwiesen, da es sonst zwei isomere Methylenchloride CH_2Cl_2[4]) geben müßte. Als Gegengründe werden angeführt erstens, daß bei der Tetraeder-Anordnung nicht alle 4 Valenzen gleichzeitig an dasselbe andre Atom gebunden sein könnten (z. B. $C \equiv N$ im Cyan und $C = O$ im Kohlenoxyd), zweitens, daß bei einer Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen diese mit einer Kante, bei einer dreifachen Bindung mit einer Fläche, also jedenfalls enger zusammenliegen müßten, als bei einfacher Bindung, während gerade im Gegenteil das Vorhandensein von Doppelbindungen sehr oft eine Vergrößerung des Volumens bedingt (vgl. Nr. 56) und bei Addition von HCl an ein Molekül unter Sprengung einer Doppelbindung das Molekularvolumen durchweg kleiner wird, als der Summe beider Moleküle entspricht Diese Schwierigkeit wird aber sofort behoben, wenn man die Doppelbindung nicht als gleichzeitige Betätigung zweier Valenzen, sondern im Sinne neuerer Anschauung als Anlagerung zweier Elektronen an die nicht betätigten Valenzen auffaßt (vgl. oben). Die Beeinflussung der optischen Eigenschaften des Moleküls durch die Doppelbindung wird dann ebenfalls verständlich (vgl. Nr. 64).

46. **Anordnung der Atome im Molekül.** Da die Valenzen am Atom ihren Sitz an bestimmten ausgezeichneten Punkten haben, ist oft die Möglichkeit gegeben, eine größere Anzahl von Atomen in verschiedenen Anordnungen zu einem Molekül zu vereinigen. Besonders ist dies der Fall, wenn die Nebenvalenzen mehrwertiger Atome einmal in Tätigkeit treten, ein anderes Mal nicht. Die so entstehenden verschiedenen Stoffe derselben Zusammensetzung bezeichnete Berzelius[5]) als Isomere, im engeren Sinne als Metamere.

Auch wenn durch die Nebenvalenzen eines Atomes zwei oder mehrere

---

[1]) Vgl. dazu besonders Abegg, Vidensskabselskab Skrifter **1902** Nr. 12; Noyes, Chem. News **90** 212; Thiele, Ann. Chem. **306** 87; **308** 213; Werner, ebd. **322** 268; Brühl, Ber. Chem. Ges. **28** 2866; Abegg, Samml. Chem. Techn. Vortr. **8** 247. — [2]) Helmholtz, Journ. Chem. Soc. **1887** 277; Wied. Ann. Beibl. **16** 223; Euler, Ber. Chem. Ges. **37** 104; Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) **10** 695. — [3]) Hallström, Z. anorg. Chem. **29** 95. — [4]) Dasselbe hat ganz exakt Henry aus der Existenz nur eines Nitromethans geschlossen. Z. phys. Chem. **2** 553; Bull. Akad. Belg. (3) **12** 644, **15** 333. — [5]) Berzelius, Jahrb. d. Chem. **11** 47 (1822).

Moleküle derselben Art zu einem neuen Gebilde zusammengeschlossen werden, das dann dieselben Atomarten in denselben Zahlenverhältnissen aufweist, aber doch einen neuen Stoff darstellt, erhält man ein Isomeres, das in diesem Falle als Polymeres[1]) bezeichnet wird.

47. **Gewöhnliche Isomerie (Metamerie).** Die Tatsache, daß zwei chemisch verschiedene Stoffe dieselbe Zusammensetzung haben können, wurde von Liebig 1823 entdeckt bei der Analyse des knallsauren Silbers, das isomer ist mit dem von Wöhler 1822 dargestellten cyansauren Silber.[2]) Berzelius glaubte erst nicht an die Richtigkeit dieser beiden Analysen[3]); als aber Kestner[4]) die Traubensäure fand, welche der Weinsäure isomer ist, nahm er selbst die Idee der Isomerie auf und baute sie aus.

Bei anorganischen Stoffen ist die Metamerie selten[5]), indem meist nur eine Anordnung der Atome im Molekül die nötige Stabilität besitzt und nötigenfalls sofort eine Umlagerung eintritt, so daß z. B. sowohl aus $BaO + SO_3$ wie aus $BaO_2 + SO_2$ identisch dasselbe $BaSO_4$ entsteht. Sehr häufig finden sich Metameren, aber bei den Kohlenstoffverbindungen infolge der sogenannten Trägheit des Kohlenstoffatoms[6]), die sich der Umlagerung auch sehr instabiler Verbindungen (z. B. der Sprengstoffe) entgegenstellt, die erst bei äußerem Anstoß in die stabile Lagerung der Atome, eventuell unter Zerstörung des Moleküls umklappen.

Die Metameren unterscheiden sich erstens durch ihren chemischen Charakter, dann auch durch ihre physikalischen Eigenschaften. So hat der Äthyläther z. B. den Siedep. 35°, der isomere Butylalkohol den Siedep. 116°.

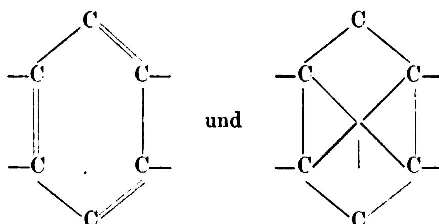
Um die chemische Konstitution der Isomeren zu ermitteln, kann man zunächst von der Annahme ausgehen, daß bei der Bildung des Moleküls aus anderen möglichst wenig Umlagerungen stattfinden, so z. B. daß aus $C_2H_5I + C_2H_5{-}O{-}Na$ entsteht $C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$ und nicht $CH_3{-}O{-}C_3H_7$. Ferner läßt das chemische Verhalten eines Stoffes oft auf das Vorhandensein bestimmter Gruppen von Atomen schließen (OH, NH_2, C_6H_5, $N{\equiv}N$), auch kann manchmal aus gewissen Umsetzungen (z. B. der Bildung innerer Anhydride) die gegenseitige Stellung der Gruppen und Atome im Molekül beurteilt werden. Ferner lassen auch physikalische Eigenschaften (Molekularvolumen, Brechungsvermögen) Schlüsse auf das Vorhandensein sogenannter Doppelbindungen zu. Die Kettenisomeren haben aus den homologen Reihen zu berechnende Schmelz- und Siedepunkte, die Färbung deutet auf das Vorhandensein bestimmter Chromophorgruppen, die Stärke der elektrolytischen Dissoziation auf die Gruppierung der elektropositiven und -negativen Gruppen im Molekül usw.

Das Benzol C_6H_6 ist nicht als ein Polymeres des Acetylen C_2H_2 aufzufassen, sondern stellt ein Metameres eines solchen dar. Der aus 6 C-Atomen bestehende Benzolkern ist sehr stabil und tritt wie ein sechswertiges Atom auf. Die Gruppierung der 6 Atome ist keine räumliche, sondern eine ebene[7]), denn sonst müßte mindestens eine Symmetrie-Ebene des

---

[1]) Berzelius, Jahrb. d. Chem. **12** 63 (1838). — [2]) Die Konstitution der Cyansäure ist zu schreiben $C{\equiv}N{-}O{-}H$, die der Knallsäure nach Divers, Ber. Chem. Ges. **23** 3742, wohl $O\!<\!\begin{matrix}N{=}C{-}O{-}H\\ N{=}C{-}H.\end{matrix}$ Es würde also gleichzeitig Polymerie und Metamerie vorliegen. — [3]) Berzelius, Jahrb. d. Chem. **5** 87 (1826). — [4]) Kestner, ebd. **11** 219 (1832). — [5]) Sabanejeff glaubt, daß Ammoniumphosphit und Hydroxylaminhypophosphit Metameren darstellen, Ber. Chem. Ges. **30** 285. Auch bei den Metallammoniumverbindungen (Werner, Z. anorg. Chem. **3** 267, **8** 158) und den Hydraten der Chromichloride (Werner u. Gubser, Ber. Chem. Ges. **34** 1579) liegen vielleicht Isomeriefälle vor. — [6]) van t'Hoff, Ansichten über die organische Chemie 1881, I 84, II 240. — [7]) Erlenmeyer, Lieb. Ann. **316** 57; Marckwald, Ber. Chem. Ges. **35** 703.

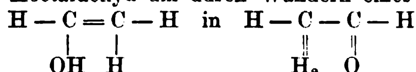
Benzol-Moleküls existieren, und demzufolge müßte man bei den Bisubstitutionsprodukten oder (bei Oktaederform) mindestens bei den Trisubstituten optische Isomere erhalten. Daß alle 6 C-Atome gleichwertig[1]) sind, folgt daraus, daß stets nur 3 Bisubstitute existieren. Das Sechseck des Benzolringes muß also ein regelmäßiges sein. Von den verschiedenen Hypothesen über die gegenseitige Bindung der C-Atome entspricht wohl diejenige, die 3 Doppelbindungen annimmt, den chemischen und physikalischen Tatsachen besser als die sogenannte zentrische Formel, die nur einfache Bindungen vorsieht.[2])



48. **Tautomerie.**[3]) Es sind Fälle bekannt, wo derselben Substanz aus bestimmten Gründen bald die eine, bald eine andere Konstitutionsformel zugeschrieben werden muß, so z. B. dem Cyanwasserstoff die Formen H — C ≡ N und H — N ≡ C. Kekulé[4]) und besonders van Laar[5]) nehmen zur Erklärung dieses Verhaltens den leicht eintretenden Übergang zweier Isomerer ineinander an durch Verschiebune der Bindungen (Desmotropie), und zwar ist es meist ein H-Atom, das seinen Platz wechselt[6]), seltener, z. B. beim Pinakon, die Methylgruppe CH_3. Die Desmotropie kommt nur bei flüssigen und gasförmigen Stoffen, nicht bei festen Substanzen vor.[7])

Die beiden Isomeren sind gewöhnlich in einem bestimmten Gleichgewicht nebeneinander vorhanden[8]), das durch physikalische Nebenumstände (Temperatur, Lösungsmittel) verschoben werden kann, so daß bald die eine, bald die andere Form mehr hervortritt, was sich z. B. durch Wechsel der Farbe kundgibt.[9]) Wird durch eine Reaktion nur das eine Isomere verbraucht, so verschiebt das Gleichgewicht sich stets dementsprechend, und die ganze Menge reagiert so, als ob sie der einen isomeren Form entspräche. In der Kälte und bei gewissen physikalischen Bedingungen kann die Verschiebung des Gleichgewichts so langsam erfolgen, daß es möglich wird, beide Isomere zu trennen oder die Umwandlung messend zu verfolgen.[10]) Meist ist aber die Trennung nicht möglich, und das Mengenverhältnis der beiden Formen kann nur aus physikalischen Eigenschaften (Dichte[11]), Oberflächenspannung[12]), Farbe, Lichtbrechung usw.) bestimmt werden.

Mitunter verschiebt das Gleichgewicht sich sehr schnell völlig zugunsten der einen Form, so daß die andere gleich nach dem Entstehen vollständig umgewandelt wird. Die Konstitution des Stoffes ist dann eine andere, als die Bildungsweise erwarten ließe. So sollte z. B. durch Anlagerung von Wasser an Acetylen der Vinylalkohol entstehen, er lagert sich aber sofort in das isomere Acetaldehyd um durch Wandern eines H-Atoms.

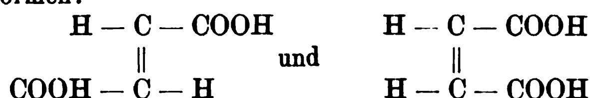


49. **Geometrische Isomerie.** Wislicenus[13]) entdeckte die Fumarsäure, welche der Maleinsäure isomer ist und genau dieselbe Atomgruppierung

---

[1]) Ladenburg, Theorie d. aromat. Verbindungen. 1876. — [2]) Marckwald, Benzoltheorie. 1897. — [3]) Zusammenstellung der Literatur: Rabe, Lieb. Ann. **313** 129 u. **332** 22. — [4]) Kekulé, Lieb. Ann. **126** 77 (1862). — [5]) van Laar, Ber. Chem. Ges. **18** 648, **19** 730. — [6]) Victor Meyer u. Jakobson, Ber. Chem. Ges. **20** 1732; Hantzsch u. Herrmann, ebd. **21** 1755; Bamberger, ebd. **23** 1856. — [7]) Knorr, Lieb. Ann. **306** 345; Ber. Chem. Ges. **30** 2389. — [8]) Traube, Ber. Chem. Ges. **29** 1715. — [9]) Hantzsch u. Herrmann, Ber. Chem. Ges. **21** 1755. — [10]) F. W. Küster, Z. phys. Chem. **18** 161. — [11]) Giolitti, Gazz. chim. **34** II 208. — [12]) Schenck u. Ellenberger, Ber. Chem. Ges. **37** 3443. — [13]) Wislicenus, Abh. Sächs. Ak. 1887.

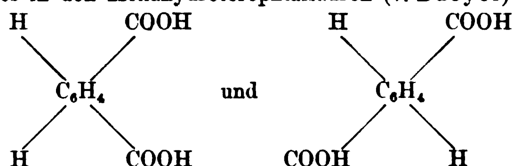
besitzen muß, trotzdem aber andere physikalische Eigenschaften besitzt (Schmelzpunkt d. Maleinsäure 130°, während d. Fumarsäure bei 200° sublimiert). Van t'Hoff deutete die Differenz durch die räumliche Anordnung der Gruppen in folgenden Formen:



deren letztere der Maleinsäure entsprechen muß, weil nur diese ein inneres Anhydrid zu bilden vermag.

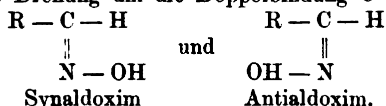
Ähnliche Isomerie durch Drehung um eine Doppelbindung zwischen zwei C-Atomen liegt vor bei der Zimmt- und Allozimmtsäure (Liebermann), den Furfurakrylsäuren (Wislicenus), der Angelika- und Tiglinsäure (v. Baeyer).

In gleicher Weise kann die geometrisch isomere Anordnung um einen Benzolkern zustande kommen, wie dies in den Hexahydroterephtalsäuren (v. Baeyer)[1]) der Fall ist; z. B.



und in den Trimethylendikarbonsäuren (Buchner)[2]).

Auch bei den Verbindungen des Sticktoffs[3]) sind geometrisch Isomere beobachtet, so bei den Aldoximen, wo die Drehung um die Doppelbindung C = N erfolgt.



50. **Optische Isomerie.** Daß die Polarisationsebene des Lichtes durch manche Flüssigkeiten und Lösungen gedreht wird, entdeckte Biot[4]) im Jahre 1815, daß es von einer selben Substanz eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form geben kann, bemerkte zuerst Pasteur[5]) 1848, als er aus der 1832 von Berzelius aufgefundenen inaktiven Traubensäure die Linksweinsäure abzuspalten vermochte, während die entsprechende von Biot als rechtsdrehend erkannte Weinsäure schon 1769 von Scheele dargestellt war.

Auf die eigentümlichen Isomerieverhältnisse, welche der Verschiedenheit des Drehungssinnes zugrunde liegen, wurde erst Wislicenus aufmerksam. Bereits Scheele kannte die Äthylidenmilchsäure $CH_3 - CH \cdot OH - COOH$, die optisch inaktiv ist, und Liebig die aktive R-Äthylidenmilchsäure derselben Formel. Wislicenus[6]) fand dann die Äthylenmilchsäure $CH_2 \cdot OH - CH_2 - COOH$ und stellte dabei die völlige Übereinstimmung der beiden vorigen in der Konstitution fest. Er nahm an, daß die Äthylidenmilchsäure bald aktiv, bald inaktiv sein könne, indem das H-Atom am mittleren C-Atom die Lage wechselt[7]) (Desmotrope Isomerie). Nach dieser Ansicht müßte die Differenz beider Formen jedoch mit abnehmender Temperatur infolge der dann verminderten Bewewglichkeit der Atome verschwinden, was den Tatsachen aber keineswegs entspricht.

---

[1]) v. Baeyer, Lieb. Ann. **245** 103, **251** 258, **258** 1. 145. — [2]) Buchner, Ber. Chem. Ges. **23** 702. — [3]) Hantzsch u. Werner, Ber. Chem. Ges. **23** 1. 2322. 2764; auch Beckmann, ebd. **22** 429. 514, **23** 1680. — [4]) Biot, Ann. chim. phys. (8) **59** 206. — [5]) Pasteur, Ann. chim. phys. (3) **24** 28 u. **28** 56. — [6]) Wislicenus, Lieb. Ann. **128** 1. — [7]) Wislicenus, Lieb. Ann. **156** 3, **157** 302 (1871).

Le Bel[1]) und van t'Hoff[2]) gelangten gleichzeitig zu einer Deutung der optischen Differenzen auf Grund der Überlegung, daß an dem räumlich — als Tetraeder — gedachten[3]) C-Atom die Gruppen in zwei verschiedenen Weisen angeordnet sein können, sobald die vier Valenzen durch vier verschiedene Gruppen gesättigt sind (Asymmetrisches C-Atom). Diese Anschauung wird durch die Tatsache bestätigt, daß optisch aktive Substanzen ausnahmslos ein solches asymmetrisches C-Atom oder ein andres asymmetrisches Atom (vgl. unten) enthalten.[4]) Die beiden rechts- und linksdrehenden Formen stellen also spiegelbildlich ähnliche Atomgruppen dar, die in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften völlig identisch sind, nur dann nicht, wenn Richtungen in Frage kommen (optisches Drehungsvermögen, Kristallisation). Hier sind die Eigenschaften nach dem absoluten Betrage gleich, nach dem Richtungssinne entgegengesetzt, die Kristallformen zeigen spiegelbildlichen Habitus hemiedrischer Flächen.

Enthält eine Substanz ein asymmetrisches C-Atom, so existiert eine R- und eine L-Form, eventuell auch ein durch Kompensation der Wirkung inaktives Gemisch.

Enthält eine Substanz zwei asymmetrische C-Atome, wie z. B. die Weinsäure H · OH · COOH · C — C · COOH · OH · H, so können folgende Fälle eintreten: 1) beide Atomgruppen drehen im gleichen Sinne und verstärken ihre Wirkung (R- oder L-Weinsäure); 2) die Gruppen drehen im entgegengesetzten Sinne, und durch Kompensation der Wirkungen entsteht ein inaktives Molekül (Mesoweinsäure); 3) je ein Molekül R-Weinsäure und L-Weinsäure sind zu einem polymeren Komplex verbunden (Traubensäure). Die Schmelzpunkte der R- und L-Weinsäure sind identisch 170°, der Mesoweinsäure ebenfalls 170°, der Traubensäure aber höher, und zwar 260°.

Bei der chemischen Herstellung optisch aktiver Stoffe erhält man stets ein Gemisch beider Formen (z. B. Traubensäure und Scheeles Milchsäure), nur Naturvorgänge liefern direkt die aktiven Stoffe. Pasteur[5]) war der erste, dem es gelang, die Gemische in ihre aktiven Komponenten zu zerlegen und zwar in folgenden Weisen:

1. Durch Auslesen der beiden Kristallformen, die z. B. beim Natriumammoniumtartrat unterhalb 28° gesondert auskristallisieren. Bei höheren Temperaturen freilich bilden sich Mischkristalle (Racemate).[6]) Beim Rubidiumtartrat dagegen erhält man letztere unterhalb 40°, darüber hingegen beide Formen einzeln.[7]) Gernez[8]) empfiehlt, die vorwiegende Ausscheidung einer der beiden Formen durch Impfung zu unterstützen.

2. Wird eine aktive Säure mit einer aktiven Basis verbunden, so entstehen Isomere von verschiedenen physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit), die auf Grund derselben getrennt werden können. So trennte Pasteur die Weinsäuren als Cinchoninsalze vermittelst der verschiedenen Löslichkeit. Marckwald und Mackenzie fanden, daß auch die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der doppelt aktiven Salze eine Handhabe zur Trennung bietet.

3. Gewisse Pilze (z. B. Penicillium glaucum) zerstören nur die eine der Formen in Gemischen, z. B. die Links-Milchsäure und die Rechts-Weinsäure, so daß die andere Form allein zurückbleibt. Auch an den Gärungsprozessen nehmen beide Formen nicht gleichmäßig teil; so gärt nach Fischer[9]) nur die R-Glukose.

---

[1]) Le Bel, Bull. Soc. Chim. (2) **22** 337. — [2]) van t'Hoff, ebd. **23** 295. — [3]) Walden, Journ. Russ. phys. Chem. Ges. **30** 483. — [4]) Die Umkehr dieses Satzes trifft nicht immer zu, weil das Drehungsvermögen bisweilen unmeßbar klein sein kann oder ein Gemisch beider Formen vorliegt. — [5]) Pasteur, Compt. Rend. **37** 162 (1853), **46** 615 (1858). — [6]) van t'Hoff u. Deventer, Z. phys. Chem. **1** 173; van t'Hoff u. Jorissen, ebd. **17** 49. — [7]) van t'Hoff u. Müller, Ber. Chem. Ges. **31** 2206. — [8]) Gernez, Compt. Rend. **63** 843. — [9]) Fischer, Ber. Chem. Ges. **23** 260; Z. physiol. Chem. **1898** 60.

Ebenso wie das C-Atom können auch andere Atome als Centra asymmetrischer und darum mitunter optisch aktiver Gruppen auftreten, nach Le Bel[1]) z. B. der fünfwertige Stickstoff im Isobutyl-propyl-äthyl-methyl-chlor-ammonium. Marckwald und Droste-Hülshoff[2]) konnten freilich die optische Aktivität hier nicht wiederfinden. Auch Ladenburg und Wedekind[3]) fanden Drehungsvermögen bei asymmetrischen N-Verbindungen; solche ohne Drehungsvermögen beobachteten Ossian Aschan[4]), H. Jones[5]) und Harvey.[6])

Der Sauerstoff soll in Phenyl-methyl-oxonium-bromid ($CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot H \cdot Br$) nach Archibald und McIntosh[7]) Kern einer asymmetrischen Gruppe sein, der Schwefel im Äthylmethylamylsulfinjodid nach Brjuchonenko[8]). Marckwald und Meth[9]) fanden, daß auch eine ringförmige Kohlenwessarstoffgruppe das Zentrum der Asymmetrie bilden kann.

51. **Bestimmung des Molekulargewichtes.** Wie bereits in Nr. 46 erwähnt wurde, kommt die als Polymerie bezeichnete Art der Isomerie dadurch zustande, daß mehrere gleichartige Moleküle sich vermittelst der Nebenvalenzen zu einem größeren Gebilde zusammenschließen, das natürlich dieselben Atomarten in demselben Zahlenverhältnis enthält wie das Monomere. Die chemische Analyse gestattet also keine Unterscheidung zwischen diesen beiden Isomeren, hier müssen vielmehr physikalische Methoden herangezogen werden.

1. Bestimmung der Dampfdichte. Das Grundprinzip dieser Methode ist bereits in Nr. 38 erwähnt worden und gründet sich auf die Regel von Avogadro, nach welcher im gleichen Volumen bei gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur stets dieselbe Anzahl von einzelnen Gasmolekülen vorhanden ist ohne Rücksicht auf deren Art oder Größe. Füllen wir ein Gefäß einmal mit NO_2, das andere Mal mit N_2O_4, so haben wir darin beide Male dieselbe Molekülzahl, im zweiten Falle also das doppelte Gewicht an gasförmigem Inhalt, da jedes Molekül N_2O_4 doppelt soviel wiegt als ein Molekül NO_2. Die einfachste Methode, die Dichte, d. h. das in der Volumeinheit vorhandene Gewicht des Gases zu bestimmen, ist die

Methode von Regnault[10]), nach welcher derselbe Glasballon leer, mit dem betreffenden Gase und mit Wasserstoff gefüllt gewogen wird. Man erhält so als Quotient der beiden Gewichte der Gasmengen die Angabe, wievielmal jedes Molekül des untersuchten Gases mehr wiegt als ein Wasserstoffmolekül, und, da dessen Molekulargewicht = 2 ist, auch das Molekulargewicht des betreffenden Gases. An Stelle des Wasserstoffs kann als Vergleichssubstanz auch Luft verwendet werden, deren (mittleres) Molekulargewicht mit 28,95 einzusetzen ist. Auf eine von Regnault bei seinen klassischen Untersuchungen nicht berücksichtigte Korrektion, nämlich die Kompression des leeren Glasballons durch den Luftdruck, wies später Rayleigh[11]) hin. Dieser Umstand beeinflußt die Resultate etwa um 0,025%.

Etwas früher wendete Dumas[12]) ein ähnliches Verfahren an, bei welchem das Volumen der Gasmenge durch Auswägen des Glasballons mit Wasser oder Quecksilber bestimmt wird.

Die Methode von Gay-Lussac (1812) beruht im Gegensatz zu der vorigen darauf, daß man das Volumen bestimmt, welches eine vorher gewogene Menge der Substanz nach der Verdampfung einnimmt, und ist naturgemäß nur da anwendbar, wo die Substanz im flüssigen oder festen Zustande vorher gewogen werden kann. Hofmann[13]) verbesserte die Methode dadurch, daß er die Verdampfung in der Barometerleere bei niederen Temperaturen möglich machte.

Victor Meyer[14]) modifizierte das letztere Verfahren dadurch, daß er das vom Dampfe eingenommene Volumen nicht direkt mißt, sondern eine durch dasselbe verdrängte Luftmenge. Dieser Kunstgriff gestattet die Ausführung der Bestimmung auch bei sehr hohen Temperaturen.[15])

---

[1]) Le Bel, Compt. Rend. **112** 724, **129** 548. — [2]) Marckwald u. Droste-Hülshoff, Ber. Chem. Ges. **32** 560. — [3]) Ladenburg, Ber. Chem. Ges. **26** 854, **36** 3694; Wedekind, Z. phys. Chem. **45** 235. — [4]) Aschan, Z. phys. Chem. **46** 293. — [5]) Jones, Journ. Chem. Soc. **83** 1400. — [6]) Harvey, ebd. **85** 412. — [7]) Archibald u. McIntosh, Proc. Chem. Soc. **20** 139. — [8]) Brjuchonenko, Ber. Chem. Ges. **31** 3176; vgl. auch Klinger u. Maassen, Lieb. Ann. **243** 193, **252** 243; Pope u. Peachy, Journ. Chem. Soc. **1900** 1072; Smiles, ebd. **1900** 1174. — [9]) Marckwald u. Meth, Ber. Chem. Ges. **39** 1171. — [10]) Regnault, Pogg. Ann. **74** 202 (1848); vgl. für die Ausführung der Messungen besonders Morley, Z. phys. Chem. **17** 87, **20** 68. 242. — [11]) Rayleigh, Chem. News **57** 73, 1888. — [12]) Dumas, Ann. Chim. Phys. **33** 337 (1827); vgl. Bunsen, Gasom. Methoden. — [13]) Hofmann, Ber. Chem. Ges. **1** 198 (1868). — [14]) Victor Meyer, Ber. Chem. Ges. **11** 1867 u. 2253 (1878). — [15]) Vgl. darüber besds. Nilsson u. Petterson, Journ. prakt. Chem. (2) **33** 1 (1886); Biltz u. Meyer, Z. phys. Chem. **4** 249 (1889); Nernst, Z. f. Elektrochem. **1903** 622.

Alle diese Methoden setzen die strenge Gültigkeit der Regel von Avogadro voraus. Den Einfluß der tatsächlich aber vorhandenen geringen Abweichungen diskutiert z. B. Berthelot.[1])

2. Eine im Prinzip von den vorigen abweichende Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen gründete Bunsen[2]) auf die Tatsache, daß bei gleicher Temperatur die kinetische Energie aller Moleküle die gleiche ist, also z. B. $\frac{m_1}{2} c_1^2 = \frac{m_2}{2} c_2^2$ sein muß, wenn m das Molekulargewicht und c die Geschwindigkeit der Molekularbewegung darstellt. Letztere kann aus der Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase aus engen Öffnungen vergleichsweise ermittelt werden, und man hat für ein Gas vom unbekannten Molekulargewicht m_1 im Vergleich zu Wasserstoff oder Luft $m_1 = m_2 \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2$. Wachsmuth[3]) mißt die Ausströmungsgeschwindigkeit in sehr eleganter Weise durch den Ton aufgesetzter Pfeifen.

3. Das Molekulargewicht in Lösung befindlicher Stoffe kann auf Grund später (Nr. 154) zu besprechender Tatsachen aus der Verminderung des Dampfdrucks berechnet werden, welchen das Lösungsmittel bei der Auflösung der Substanz erfährt. In engstem Zusammenhange mit der Dampfdruckverminderung stehen entsprechende Änderungen von Siedepunkt, Gefrierpunkt und osmotischem Druck, die ebenfalls zu Bestimmungen des Molekulargewichts gelöster Stoffe dienen können, die betreffenden später näher beschriebenen Methoden (Nr. 154) sind besonders von Raoult, van t'Hoff, Pfeffer und Beckmann theoretisch begründet und praktisch ausgearbeitet worden.

4. Der Polymerisationszustand reiner Flüssigkeiten kann aus der Kapillarkonstante nach einer von Eötvös[4]) gegebenen Beziehung beurteilt werden. Ist γ die Kapillarkonstante, T die beobachtete, T_0 die kritische Temperatur in absoluter Zählung, v das Molekularvolumen, d. h. das Volumen der durch das Molekulargewicht angegebenen Anzahl gr Substanz, so ist

$$\gamma \sqrt[3]{v^2} = k - (T - T_0)$$

Die Konstante k hat für alle nichtpolymerisierten Substanzen nahezu denselben Wert von etwa 2 — 2,2. Mit Einsetzen der von Ramsay und Shields[5]) experimentell bestimmten γ erhält man z. B. für

Benzol k = 2,17	Äthyläther = 2,17
Tetrachlorkohlenstoff = 2,11	Schwefelkohlenstoff = 2,02.

Bei polymerisierten Stoffen ist k kleiner und zudem mit der Temperatur veränderlich, z. B. für Alkohole 1,0—1,6, für Säuren 0,8—1,6, für Wasser 0,9—1,2. Die Formel von Eötvös besagt, daß die Oberflächenenergie eines als Kugel gedachten Gramm-Moleküls — d. h. der durch das Molekulargewicht gegebenen Anzahl Gramm Substanz — sich mit der Temperatur stets in derselben Weise gleichmäßig verändert, sofern keine Polymerisation vorliegt. Sie konnte bisher theoretisch nicht genügend begründet werden[6]), ist praktisch jedoch als annähernd gültig erwiesen. Nur wenn das Molekulargewicht im gasförmigen und flüssigen Zustande gleich ist, läßt sich k = 2,12 berechnen.

5. Auch aus dem Siedepunkt einer Flüssigkeit im Vergleich zu denjenigen homologer Stoffe kann man nach einer Bemerkung von Vernon[7]) auf den Polymerisationszustand derselben schließen, indem in homologen Reihen eine Verdoppelung des Molekulargewichts eine Erhöhung des Siedepunktes um etwa 100° zur Folge zu haben pflegt. So hat man z. B.

C_2H_4	Äthylen	Siedepunkt	— 105°
C_4H_8	Butylen	„	— 5°
C_8H_{16}	Octylen	„	126°
$C_{16}H_{32}$		„	274°.

Das Wasser sollte nach Analogie des Schwefelwasserstoffs etwa bei — 100° sieden. Der Siedepunkt von + 100° deutet also auf eine zweimalige Verdoppelung des Moleküls, d. h. auf die Formel $(H_2O)_4$ für die Flüssigkeit.

---

[1]) D. Berthelot, Journ. de phys. (3) 8 263, 1899. — [2]) Bunsen, Gasometr. Methoden. Für höhere Temperaturen. Emich. Monh. Chem. 24 747. — [3]) Wachsmuth, Boltzmann Festschrift 923. — [4]) Eötvös, Wied. Ann. Phys. 27 452. — [5]) Ramsay u. Shields, Z. phys. Chem. 1 433. — [6]) Vgl. Nernst, Jahrb. d. Elektroch. 3 18 (1893) und van der Waals, Z. phys. Chem. 13 715. — [7]) Vernon, Chem. News 64 54, 1891.

Die Siedepunkte der Halogenwasserstoffe sind

HJ	— 25°
HBr	— 73°
HCl	— 100°.

Danach sollte HF etwa bei — 120° sieden. Der beobachtete Siedepunkt von 19,4° ist 140 zu hoch, läßt also für flüssiges HF eine Polymerisation zu Molekülen der Form $(HF)_2$ bis $(HF)_4$ vermuten.

Für flüssigen Schwefel kann man so auf die Molekularformel S_{12} schließen. Auch Kohlenstoff muß im reinen Zustande polymerisiert sein, da er nach seiner Stellung im periodischen System sonst bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sein würde.[1])

52. **Polymerisationen.** Die Nebenvalenzen, welche den Zusammenschluß mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem Polymeren veranlassen, sind gewöhnlich schwächer als die Hauptvalenzen, welche die Atome des Moleküls aneinander binden. Beim Zerfall des Polymeren bleiben die Einzelmoleküle daher unverändert.

Die Stöße, welchen die Moleküle bei der Wärmebewegung ausgesetzt sind, veranlassen den Zerfall der Polymeren um so mehr, je stärker sie erfolgen, d. h. je höher die Temperatur ist. So sind nach Messungen von E. u. L. Natanson[2]) vom Gase NO_2, beim gleichen Druck von 760 mm polymerisiert zu N_2O_4

bei 185°	95 Proz.
500	50 „
620	0 „

Die Vereinigung der Einzelmoleküle erfolgt um so häufiger, je öfter solche zusammentreffen, je dichter sie im Raume verteilt sind. Mit zunehmendem Druck wird daher die Polymerisation vermehrt. So sind vom NO_2 bei 50° polymerisiert

bei 25 mm Druck	5 Proz.
500	50 „
760	100 „

Bei der Polymerisation betätigen sich die Valenzkräfte unter Arbeitsleistung, die gewöhnlich eine Wärmeentwicklung zur Folge hat. Die Vereinigung von 2 gr mol NO_2 zu N_2O_4 liefert eine Wärmetönung von 12500 cal. Die Annäherung der Moleküle ist nicht immer mit einer Volumverminderung verbunden, indem das polymere Molekül oft mehr Raum zur Bewegung beansprucht als zwei Einzelmoleküle.[3])

Da der Wärmeinhalt sich durch die Wärmeabgabe zumeist verringert, also $Q_2 < Q_1$, so ist auch $\frac{Q_2}{T} < \frac{Q_1}{T}$, d. h. die spezifische Wärme der Polymeren ist kleiner als für die Monomeren.[4])

Das polymere Molekül ist weniger leicht beweglich, verdampft also weniger von der Oberfläche, d. h. der Dampfdruck ist geringer. Als Folge hiervon beobachtet man höheren Siedepunkt und Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln.

Besonders häufig wird die Polymerisation in solchen Fällen beobachtet, wo Bindungen ungesättigt sind oder wo Doppelbindungen angenommen werden. Letztere werden gespalten, d. h. verlieren ihre Elektronen, und sättigen sich gegenseitig mit den gleichen Bindungen

[1]) Berthelot, Compt. Rend. **137** 589. — [2]) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24** 454, **27** 608; auch Richardson, Journ. Chem. Soc. **51** 397. — [3]) Vgl. Petersen, Z. phys. Chem. **8** 601. — [4]) Vgl. Wigand, Drud. Ann. **22** 64.

eines Nachbarmoleküls. So zeigen alle Kohlenwasserstoffe Neigung zur Polymerisation, die Doppelbindungen enthalten (Äthylen, Acetylen und Derivate).

Hervorzuheben ist noch, daß durch Bestrahlung mit Sonnenlicht oder elektrischen Wellen die Polymerisation befördert wird[1]), anscheinend, indem als primäre Wirkung eine Öffnung der Doppelbindung (Abstoßung der Elektronen) bewirkt wird. Auch die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure wird durch Belichtung aus demselben Grunde befördert (vgl. Nr. 49) und ferner die Anlagerung von Wasser an Acetylen.[2])

Sehr genau studiert ist die Polymerisation des Cyans zu Paracyan $(CN)_3$. Die beiden Körper bilden zwei ganz analoge Reihen von Verbindungen, z. B. (CN) Cl und $(CN)_3\ Cl_3$, die beide stabil sind und eine stets gleiche Differenz des Wärmeinhaltes gegeneinander aufweisen.[3])

53. **Molekulargröße in den drei Aggregatzuständen.** Im gasförmigen Zustande ist die Molekulargröße am zuverlässigsten zu ermitteln.

Es hat sich aus dem Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck und Volumen ergeben, daß die Moleküle der Metalldämpfe (Quecksilber, Alkalimetalle, Zink) und der Gase Argon und Helium[4]) aus nur je einem Atom bestehen und daß Neigung zur Polymerisation selbst bei den tiefsten Temperaturen nicht vorliegt.

Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff bilden stets Moleküle, die aus je zwei Atomen bestehen; Zerfall oder Polymerisation wurde hier nicht beobachtet. Das Ozon O_3 ist als chemisch Isomeres (Metameres) des Sauerstoffs aufzufassen, nicht als Polymeres.[5]) Die höhere Dichte des Luftstickstoffes (1 Liter = 1,2570 gr) gegenüber dem auf chemischem Wege dargestellten (1 Liter = 1,2507 gr) beruht nicht auf Vergrößerung der Moleküle, sondern auf dem Gehalte an Argon (1,18 Gewichtsprozent).

Die Halogene Chlor, Brom und besonders Jod zeigen lebhafte Neigung zur Polymerisation bei niederen Temperaturen. Bei 20° ist das Molekulargewicht des Chlors 72 statt 70,9 (2 Cl = 2 · 35,45).[6]) In höheren Temperaturen dagegen tritt hier ein zunehmender Zerfall in Einzelatome ein. Für Jod wurden statt des Molekulargewichts, $J_2 = 254$, die Werte 258—162 bei verschiedenen Temperaturen beobachtet[7]), also fast vollständiger Zerfall in Einzelatome (127). Victor Meyer[8]) untersuchte das Molekulargewicht der Halogene (besonders Jod) bei möglichst hohen Temperaturen, um vielleicht sogar einen Zerfall des Atoms J zu finden. Dies gelang jedoch nicht, ebensowenig wie für Chlor bei Versuchen von Leduc.[9])

Bei Schwefel und Phosphor wurde sehr weitgehende Polymerisation im Gaszustande beobachtet. Bei 450—600° fand Biltz[10]) Molekulargewichte von 230—137, die den Formeln S_8—S_4 entsprechen, bei 1700° aber 63,5, was schon auf einen geringen Zerfall der Moleküle S_2 schließen läßt. Der Zerfall der S_8-Komplexe findet wahrscheinlich (ohne Zwischenstufen) sofort in 4 S_2 statt[11]), das durchschnittliche Molekulargewicht kann dann alle Werte zwischen S_8—S_2 annehmen.

Die Dämpfe der Flüssigkeiten sind ebenfalls oft polymerisiert. Wasserdampf ($H_2O = 18$) z. B. ergibt bei 109° das Molekulargewicht 18,9 und noch bei 200° M = 18,05.[12])

Im flüssigen Zustande ist bei reinen Stoffen die Ermittlung des Polymerisationszustandes nach verschiedenen Methoden nur annähernd möglich, sicherer dagegen bei gelösten Substanzen durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung usw.

Im allgemeinen ist im flüssigen Zustande das Molekulargewicht nicht größer als im gasförmigen.[13])

---

[1]) Liebermann, Ber. Chem. Ges. 28 1443; Wislicenus, Ber. Sächs. Ak. 1895 489; Roloff, Z. phys. Chem. 26 337. — [2]) Roloff, Z. phys. Chem. 26 337. — [3]) Lemoult, Ann. Chim. Phys. (3) 16 338. — [4]) Ramsay u. Travers, Proc. Roy. Soc. 64 183. — [5]) Hierfür spricht auch besonders, daß es sich unter Wärmeaufnahme aus Sauerstoff bildet. — [6]) Ludwig, Ber. Chem. Ges. 1 232. — [7]) Crafts u. Meyer, Ber. Chem. Ges. 13 851. Beim Cl_2 dagegen konnte Reinganum (Phys. Z. 6 514) noch keinen Zerfall bei 1140° feststellen — [8]) V. Meyer, Ber. Chem. Ges. 30 1926. — [9]) Leduc, Compt. Rend. 125 937. — [10]) Biltz, Z. phys. Chem. 2 920; Biltz u. Preuner, ebd. 39 923; Biltz u. Meyer, ebd. 4 266. — [11]) Biltz, Ber. Chem. Ges. 34 2490. — [12]) Horstmann, Lieb. Ann., Suppl. 6 51. — [13]) Vgl. Vaubel, Journ. prakt. Chem. (2) 69 138; Guye, Arch. sc. phys. de Genève 31 38; Schaum, Lieb. Ann. 300 205.

Die verflüssigten Gase Argon und Stickstoff sind nicht assoziiert, wohl aber Sauerstoff und Kohlenoxyd[1]), flüssiges Chlor ist polymerisiert, Ammoniak und Schwefeldioxyd nicht.[2]) Analoge Resultate erhielt Berthelot[3]) aus der Größe des Molekularvolumens bei der kritischen Temperatur nach Betrachtungen von Guye.[4])

Das Wasser bildet in erheblichem Maße Doppelmoleküle und höhere Polymere.[5]) van Laar nimmt an, daß bei gewöhnlicher Temperatur 20%, bei 100° 40% und erst bei 200° 100% aus einfachen Molekülen H_2O bestehen. Aus dem fortschreitenden Zerfall bei steigender Temperatur erklärt sich die Anomalie in der Beziehung zwischen Temperatur und Dichte, da die Doppelmoleküle ein geringeres spezifisches Gewicht besitzen. Wenn 18 gr H_2O in $(H_2O)_2$ übergehen, bedingt dies eine Volumvermehrung von 8,44 ccm.

In analoger Weise sind die meisten hydroxylhaltigen Stoffe polymerisiert, besonders Alkohole und Säuren. Kohlenwasserstoffe usw. dagegen bestehen aus einfachen Molekülen.

Im festen Zustande ist die Bestimmung des Polymerisationsgrades nur möglich, wenn feste Lösungen sich mit verdünnten flüssigen Lösungen im Gleichgewicht befinden, worauf später näher einzugehen sein wird. Im allgemeinen ist auch hier keine erheblichere Polymerisation als im gasförmigen Zustande nachgewiesen.[6])

Im festen Zustande finden sich oft allotrope Modifikationen desselben Stoffes, z. B. roter und gelber Phosphor, weißes und graues Zinn, verschiedene Kristallformen desselben Salzes usw. Hier liegt der Unterschied jedoch zumeist nicht in der Größe der Moleküle, sondern in der verschiedenen Anordnung derselben im Kristallgefüge (vgl. Nr. 124).

54. **Molekülverbindungen.** Durch die Betätigung der Nebenvalenzen werden nicht nur gleichartige, sondern auch verschiedene Moleküle zu größeren Komplexen vereinigt, oft vier oder mehr in den Hydraten der Doppelsalze.[7]) Im allgemeinen ist die Neigung zu dieser Komplexbildung besonders stark bei den Metalloiden und den Elementen mit hohen Atomgewichten. Jodide bilden leichter Doppelsalze als Chloride, Edelmetalle leichter als Natrium, Lithium usw.

Ein prinzipieller Unterschied ist zu machen zwischen den Doppelverbindungen und den komplexen Verbindungen. Die ersteren sind als Zusammenlagerung zweier Moleküle anzusehen (z. B. R- und L-weinsaures Natrium, sowie die meisten Hydrate), die sich trennen, ehe die elektrolytische Dissoziation der Einzelmoleküle erfolgt. Bei den komplexen Salzen usw. ist aber das zweite Molekül an das eine der beiden Ionen im andern so gebunden, daß es beim elektrolytischen Zerfall mit diesem vereinigt bleibt. Das $KCy \cdot AgCy$ z. B. dissoziiert sich in $K^{\cdot} \mid Cy(AgCy)'$, so daß man also eine feste Anlagerung des AgCy an das Cy-Ion des KCy annehmen muß. Ein sehr charakteristisches Beispiel liefern hier die Chromichloride[8]) $CrCl_3 + 6H_2O$. Einmal kann das Wasser fest an das Cr gebunden sein, so daß der elektrolytische Zerfall

---

[1]) Baly u. Donnan, Proc. Chem. Soc. **18** 115. — [2]) Grunmach, Sitzb. Berl. Ak. **1900** 829. — [3]) Berthelot, Compt. Rend. **128** 606. — [4]) Guye, Compt. Rend. **112** 1257. — [5]) Ramsay u. Aston, Z. phys. Chem. **15** 98; Ramsay u. Shields, Z. phys. Chem. **12** 483, **15** 106; Bousfield, ebd. **53** 257. Sutherland, Phil. Mag. (6) **12** 1, findet bei 15° 30% $(H_2O)_3$- und 60% $(H_2O)_2$-Moleküle; Witt, Öfvers. Svensk. Ak. Förh. **1900** 63; Röntgen, Wied. Ann. **45** 91; van Laar, Z. phys. Chem. **31** 1; vgl. auch Nr. 118. — [6]) Roozeboom, Z. phys. Chem. **8** 504; Nernst, ebd. **9** 137; Küster, ebd. **13** 445, **17** 357; Hoitsema, ebd. **17** 1; Fock, ebd. **12** 657, Ber. Chem. Ges. **28** 2734; Schaum, Lieb. Ann. **300** 205. — [7]) Allgemeines über die Komplexbildung siehe besonders Abegg und Bodländer, Z. anorg. Chem. **20** 453, **39** 330, Z. f. Elektroch. **6** 92. — [8]) Werner u. Gubser, Ber. Chem. Ges. **34** 1579, analog die Sulfate; Richards u. Bennet, Z. phys. Chem. **47** 29; vgl. auch Donnan, ebd. **53** 317; Lewis, ebd. **52** 224, **56** 225.

in $Cr(H_2O)_6^{\cdot\cdot\cdot} \mid Cl_3'''$ erfolgt (violette Form), oder das Wasser ist zum Teil Hydratwasser, so daß erst $2H_2O$ abgespalten werden und dann die Ionen $Cr(H_2O)_4 \cdot Cl_2^{\cdot} \mid Cl'$ entstehen (grüne Form). Dem grünen Salz können durch Erhitzen $2H_2O$ leicht entzogen werden ohne wesentliche Änderung der Eigenschaften, nicht aber dem violetten.

Bei den komplexen Verbindungen muß man somit auch im Zustande des nicht elektrolytisch dissoziierten Moleküls die Anlagerung des zweiten Moleküls an ein Ion des ersten annehmen. Das Cuprochlorür CuCl ist nur existenzfähig, wenn die zweite Valenz durch die Anlagerung von HCl oder KCl gesättigt ist. Der elektrolytische Zerfall erfolgt in $Cu(HCl)^{\cdot}$ und Cl'.

Die Anlagerung kann sowohl an den elektropositiven (Kation) wie an den negativen Teil (Anion) des Moleküls erfolgen. Anlagerung an Kationen liegen z. B. in folgenden Fällen vor: das H des H_2O lagert NH_3 an zu $NH_4^{\cdot} \mid OH'$. Ebenso kann das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion NH_3 anlagern zu $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$[1]), das $Ag^{\cdot}$-Ion zu $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ oder $Ag(NH_3)_3^{\cdot}$[2]), in gleicher Weise entstehen die Luteo-, Purpureo-, Praseo- und Hexaminsalze des Kobalt, Chrom, Rhodium, Platin usw.[3]) Anlagerung von Wasser an Kationen liegt vor bei den bereits erwähnten Chromichloriden und bei Kupfersalzen, wo das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion in $Cu(H_2O)_4^{\cdot\cdot}$ übergeht.[1]) Auch Pyridin kann an Ag- und Ni-Ionen gebunden sein.[4])

Die Anlagerung an Anionen ist besonders häufig bei den Halogenen zu beobachten, z. B. J_2 an KJ zu $K \mid J_3$, Br_2 an HBr zu $H \mid Br_3$.[5]) Die Salze $PtCl_4$ und $SnCl_2$ lagern sich an das OH'-Ion des Wassers oder das Cl'-Ion der HCl an[6]), das AgCy an das Cy oder KCy usw. Auch die Anhydride schwacher Säuren, wie SiO_2, B_2O_3, CrO_3, CO_2, lagern sich leicht an schwache Anionen, z. B. F, CrO_3 und an Anionen derselben Säuren, so daß z. B. folgende Verbindungen entstehen: aus $Na_2 \mid B_2O_4$, $Na_2 \mid B_4O_7$ und aus $K \mid F$ z. B. $K \mid FSiO_2$, $K \mid FB_2O_3$. Auch die Bikarbonate, Bichromate usw. gehören hierher. Zu bemerken ist noch, daß der negative Charakter der schwachen Anionen durch die Anlagerung verstärkt wird, wodurch eine Zunahme der Dissoziation und der Löslichkeit der betreffenden Verbindungen bedingt ist. So sind also die Silicofluoride löslicher als die Fluoride, die Bikarbonate löslicher als die Karbonate.

Die Doppelsalze sind der Haupttypus der Doppelverbindungen. Sie sind im allgemeinen weniger beständig als die komplexen Salze und zerfallen bei einer oberen oder (seltener) unteren Grenztemperatur vollständig in ihre Komponenten, während im Existenzintervall nur Doppelsalz besteht. Die Bildung der komplexen Verbindungen dagegen ist von der Temperatur weniger, aber in stetiger Weise abhängig, und hier ist ferner immer ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem Komplex und den Teilen vorhanden.[7]) Die Umwandlungstemperatur der Doppelsalze kann ermittelt werden aus der dabei erfolgenden plötzlichen Änderung des Volumens, dem Eintritt einer Unstetigkeit in der spezifischen Wärme (latente Umwandlungswärme) oder der Änderung des Wasserdampfdruckes über der Lösung.[8])

Auch die Hydrate sind als Doppelverbindungen anzusehen. Der Übergang in niedere Hydrate erfolgt ebenfalls sprungweise bei Verminderung des Wasserdampfdruckes in der Umgebung. So geht z. B. $CuSO_4 + 5H_2O$ bei 50° vollständig in $CuSO_4 + 3H_2O$ über, sobald der Wasserdampfdruck weniger als 47 mm beträgt. Das $CuSO_4 + 3H_2O$ geht in $CuSO_4 + H_2O$ über bei Drucken unter 30 mm. Bei Drucken unter 4 mm wird auch das letzte H_2O abgespalten.[9]) Das Bild kann sich bei höheren Temperaturen verschieben, indem die Dampfdruckkurven der einzelnen Hydrate sich überschneiden. Dann fällt von der betreffenden Temperatur an die Existenzmöglichkeit für das wasserreichere Hydrat fort, da sonst bei

---

[1]) Kohlschütter u. Pudschies, Ber. Chem. Ges. **37** 1153. — [2]) Bodländer u. Fittig, Z. phys. Chem. **9** 730, **39** 197, **39** 597. Vgl. Doyer, Z. phys. Chem. **6** 481; Konowalow, Journ. Russ. Ges. (4) **30** 367; Javry, Compt. Rend. **124** 288, **126** 1138. — [3]) Vgl. bes. Werner u. Miolati, Z. phys. Chem. **12** 35. — [4]) Euler, Ber. Chem. Ges. **37** 2768. — [5]) Roloff, Z. phys. Chem. **13** 341; Jakowkin, ebd. **20** 19; Abegg u. Hamburger, Z. anorg. Chem. **50** 403. — [6]) Dittenberger u. Dietz, Wied. Ann. **68** 853; Hittorf u. Salkowski, Z. phys. Chem. **28** 546. — [7]) Für die Ammoniak-Silberverbindung liegen besonders genaue Messungen vor, s. oben. — [8]) van t'Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897. — [9]) Andreae, Z. phys. Chem. **7** 241; Müller-Erzbach, ebd. **19** 135.

Verminderung des Dampfdruckes — also bei Wasserentziehung — das wasserärmere Hydrat in das wasserreichere übergehen müßte. So ist es möglich, daß bei manchem Salze gewisse Hydrate nicht beobachtet sind, die nach Analogie verwandter Salze existieren sollten, daß diese aber bei tieferen Temperaturen aufgefunden werden. So existiert z. B. das Hydrat $FeCl_6 + 7H_2O$ nach den Messungen von Roozeboom[1]) nur im Temperaturintervall von 27,4—32,5°.

Die Hydrate existieren nicht nur im festen Zustande, sondern auch an die in Lösung befindlichen Salze wird Wasser angelagert, wie gewisse Unregelmäßigkeiten der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung schließen lassen. Hierbei wird das im Wasser bestehende Gleichgewicht zwischen einfachen und Doppelmolekülen gestört (vgl. Nr. 53), indem die Anzahl der letzteren verringert wird. Hierauf beruht die in vielen Fällen beobachtete Zunahme der Fluidität durch Auflösen von Salzen im Wasser, in anderen Fällen freilich überwiegt der die Fluidität herabsetzende Einfluß der großen Salzhydrate.[2]) Da die polymeren Moleküle des Wassers mehr Raum beanspruchen als die Summe der Teile, findet oft bei der Auflösung von Salzen eine Kontraktion statt (12 cm³, venn 1 gr mol NaCl im Liter Wasser gelöst wird.[3])) Auch das Dichtemaximum des Wassers wird durch gelöste Salze nach höheren Temperaturen verschoben.[4])

Eine viel umstrittene Frage ist noch die, ob das Wasser sich an die nicht dissoziiert bleibenden Moleküle oder an die Ionen der Salze anlagert. Es scheint, daß beides in gewissem Maße der Fall sein kann. Die Anlagerung an gelöste Moleküle liegt vor bei den Lösungen von Nicht-Elektrolyten[5]), z. B. Alkohol in wässrigen Gemischen. Ganz sicher binden aber auch die freien Ionen Hydratwasser und zwar bisweilen sehr erhebliche Beträge.[6]) Euler[7]) wies darauf hin, daß die Halogenmoleküle mit Geschwindigkeiten diffundieren, die dem Bunsenschen Gesetz (vgl. Nr. 51) entsprechend der Quadratwurzel des Molekulargewichts proportional sind. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Halogenionen aber sind nahezu gleich, was am leichtesten mit dem Ausgleich der Größenunterschiede durch Anlagerung einer Wasserhülle erklärt werden kann. Von Carrara[8]) ist bemerkt worden, daß in wässrigen Lösungen die Ionen H· und OH' ganz ausnahmsweise große Geschwindigkeiten besitzen, wahrscheinlich weil sie allein kein Wasser anlagern, daß aber diese Ausnahmestellung in alkoholischer Lösung fortfällt, wo alle Ionen frei bleiben. Die Anlagerung von Wasser an Salze in gemeinsamer Lösung in organischen Lösungsmitteln ist proportional dem Grade des elektrolytischen Zerfalles, findet also an den Ionen statt.[9]) Die nicht elekrolytisch dissoziierte Essigsäure löst sich ohne Volumänderung in Wasser, wohl aber bedingt die Auflösung ihres stark dissoziierten Natriumsalzes eine merkliche Kontraktion. Auch dies spricht für die Bindung von Wasser vorzugsweise an die Ionen.

Die Anzahl der in der Lösung an ein Molekül oder Ion gebundenen Wassermoleküle ist sehr groß. Jones und Getman[10]) berechnen sie zu 40—50 H_2O für $AlCl_3$, Biltz[11]) findet etwas geringere Beträge von 10—20 H_2O für andere Salze. Die Größe dieser Zahlen darf nicht wunder nehmen, wenn man bedenkt, daß z. B. auch die Alaune mit 24 Molekülen Wasser kristallisieren. In verdünnten Lösungen ist die Zahl der angelagerten Wassermoleküle größer, da ein Gleichgewicht mit den freien H_2O-Molekülen zu bestehen scheint. Ebenso scheint die Wasserbindung in höheren Temperaturen erheblicher zu sein[12]), weil dann die Anzahl der einfachen H_2O-Moleküle im Wasser gegenüber den Doppelmolekülen zunimmt.

Ebenso wie das Wasser lagern sich auch andere Lösungsmittel, z. B. Alkohol, Benzol, Pyridin, an die gelösten Stoffe an.[13])

Auch in Gasen sind ähnliche Erscheinungen von Villard[14]) und Wood[15]) beobachtet

---

[1]) Roozeboom, Z. phys. Chem. **10** 477. — [2]) Bousfield, Z. phys. Chem. **53** 527. — [3]) Möller, Drud. Ann. **7** 256. — [4]) Quartaroli, Gaz. chim. **34** I 503. — [5]) Jones u. Getman, Z. phys. Chem. **46** 248, **49** 385. — [6]) Ciamician, Z. phys. Chem. **6**¹ 403; Morgan u. Kanolt, ebd. **48** 365; Kohlrausch, Sitzb. Berl. Ak. **1902** 571. — [7]) Euler, Z. phys. Chem. **25** 536, Wied. Ann. **63** 273. — [8]) Carrara, Gazz. chim. ital. **26** 1 119, **30** 2 197. — [9]) Bruni u. Manuelli, Z. Elektr. **10** 601. — [10]) Jones u. Getman, Am. Chem. Journ. **23** 89, **27** 433, **31** 303, **33** 534; Z. phys. Chem. **46** 244, **57** 244. — [11]) Biltz, Z. phys. Chem. **40** 185, **56** 463; vgl. auch Livingstone, Morgan u. Kanolt, Journ. Am. Chem. Soc. **28** 572; Buchböck, Z. phys. Chem. **55** 563. — [12]) Bousfield, Z. phys. Chem. **53** 527. — [13]) z. B. Jones u. Getman, Am. Chem. Soc. **32** 338; Walden u. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **55** 321. — [14]) Villard, Journ. de phys. (3) **5** 453. — [15]) Wood, Z. phys. Chem. **19** 689.

worden, indem sich z. B. in komprimiertem O_2 mehr Br_2 auflöst, als dem Drucke des letzteren entspricht, d. h. als bei gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur in einem sonst von Gas freien Volumen vorhanden sein würden. Ebenso löst komprimiertes Äthylen erhebliche Mengen von festen Paraffinen. Die Verdampfung von Flüssigkeiten kann in dieser Weise durch andere im Dampfraume befindliche Gase befördert werden, z. B. beim Destillieren im Wasserdampfstrom.

Die Metalllegierungen stellen in vielen Fällen feste Lösungen eines Metalles im andern dar, wo ebenfalls Bildung von zusammengesetzten Molekülen eintreten kann. Im allgemeinen haben die Metallatome wenig Neigung zur Bildung von Molekülen, die Dämpfe sind zumeist einatomig, und auch in gegenseitiger Lösung sind Einzelatome vorherrschend. Mehratomige Moleküle bilden indessen z. B. Cu, Hg, Zn usw. bei Auflösung in Wismut. Durch Anlagerung des Lösungsmittels entstehen Verbindungen in wechselnden Verhältnissen, z. B. Cu_2Mg, CuMg, $CuMg_2$[1]), die bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften haben.[2]) Festzustellen ist die Bildung solcher Molekularverbindungen aus der anomalen Erniedrigung des Schmelzpunktes[3]), aus den elektromotorischen Kräften[4]), oder dem spezifischen Volumen.[5]) Ein weiteres Prüfungsmittel, ob eine Verbindung der Metalle oder nur eine Ineinanderlagerung der reinen kristallinischen Partikeln besteht, fanden Heycock und Neville[6]) in der Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen.

3. Kapitel.

Atom- und Molekularvolumen.

55. **Atomvolumen.** Man versteht unter Atomvolumen den Raum, welcher eingenommen wird durch eine dem Atomgewicht entsprechende Anzahl von gr eines Elementes, also durch 32 gr Schwefel, 56 gr Eisen usw. Diese Zahlen sind den Volumina proportional, welche die wahren Atome der betreffenden Elemente einnehmen, können also zu Vergleichen derselben dienen.

Die Bestimmung des Atomvolumens erfolgt natürlich durch Messung der Dichte größerer Substanzmengen. Auch bei höchstmöglicher Kompression ist aber stets noch zwischen den wahren Atomen ein gewisser Abstand vorhanden, und so stellen die erhaltenen Zahlen nicht das Volumen des Atoms selbst dar, sondern den von ihm bei den Drehungen und Bewegungen stets beanspruchten Raum.[7]) Nach van der Waals[8]) soll dieser das 4fache, nach Clausius[9]) und Jäger[10]) das 2.5fache, nach Hibbert[11]) das 20fache des wahren Kernvolumens betragen. Sehr wahrscheinlich wird der Wert aber infolge der Verschiedenheit der Atome schwanken und nur für ähnliche Stoffe nahezu gleich sein.

Die Vergleichung verschiedener Atomvolumina wird ferner stark dadurch beeinflußt, daß die Wärme das Volumen erheblich und in sehr verschiedener Weise verändert. Man muß die Messungen daher nicht bei ein und derselben, sondern bei verschiedenen, aber vergleichbaren Temperaturen ausführen. Am richtigsten wäre es, alle Volumina beim absoluten Nullpunkt zu messen; dies ist aber nicht möglich, und man kann zu diesen Werten nur durch Extrapolierung gelangen.[12]) Von Guldberg[13]) wurde theoretisch abgeleitet, daß das Volumen beim kritischen Punkt stets das 3,75fache des Volumen beim absoluten Nullpunkt, und daß andrerseits das Volumen beim

[1]) Boudouard, Compt. Rend. **136** 1327. — [2]) Foerster, Chemische Natur der Metalllegierungen. Naturwiss. Rundsch. **9** 86. — [3]) Übersicht v. Bodländer, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1897, und z. B. Cohen u. Goldschmidt, Z. phys. Chem. **50** 225. — [4]) Herschkowitsch, Z. phys. Chem. **27** 122. — [5]) May, Z. phys. Chem. **38** 292. — [6]) Heycock u. Neville, Proc. Chem. Soc. 1896/97, 105. — [7]) Vgl. J. Traube, Z. anorg. Chem. **40** 372, Phil. Mag. (6) **10** 340. — [8]) van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Deutsch von Roth. 1881. — [9]) Clausius, Wied. Ann. **10** 102. — [10]) Jäger, Wien. Akad. Ber. **105** II 97. — [11]) Hibbert, Phil. Mag. (5) **40** 321. — [12]) Berthelot, Compt. Rend. **130** 843. — [13]) Guldberg, Z. phys. Chem. **32** 116 und ebd. **5** 374.

Siedepunkt $^2/_3$ des kritischen Volumens beträgt. Als vergleichbar können somit die Volumina aller Stoffe bei den Siedetemperaturen angesehen werden. Lémeray[1]) fand übrigens, daß auch die Volumina der Metalle beim Schmelzpunkt in demselben Verhältnis zueinander stehen, wie die Nullpunktsvolumina.

Vergleichen wir die Atomvolumina der Elemente bei den Siedepunkten[2]), so fällt in die Augen, daß man stets Multipla einer Grundzahl von etwa 7 – 8 erhält:

N	15,8 = 2 · 7,9	O	14,2 = 2 · 7,1
P	20,9 = 3 · 6,9	S	21,6 = 3 · 7,2
F	17,1 = 2 · 8,5	Hg	15,7 = 2 · 7,8
Cl	23,5 = 3 · 7,8	Na	31,2 = 4 · 7,8
Br	27,1 = 4 · 6,8	H	14,3 = 2 · 7,1
J	34,2 = 5 · 6,7		

Besonders in der Reihe der Halogene tritt hervor, daß die Atomvolumina kleiner werden mit der zunehmenden Neigung des Elements zur Polymerisation. Es scheint, daß die Atome hier in den Molekülen durch die größeren Affinitätskräfte enger aneinander geschlossen sind.

Die aus dem Volumen der Moleküle auf die einzelnen Atome entfallenden Anteile stellen die Atomvolumina selbst somit nur ungenau dar, doch genügen die annähernden Werte immerhin, um ein regelmäßiges Anwachsen oder Abnehmen der Atomvolumina in den einzelnen Gruppen des periodischen Systems klar erkennen zu lassen. Trägt man die Atomvolumina als Funktion des Atomgewichts auf[3]), so erhält man eine periodisch steigende und fallende Kurve, deren Maxima die Atomvolumina der Alkalimetalle (K, Rl, Cs) mit Beträgen von etwa 70 cm³ bilden, während die Minima den schwer schmelzbaren Metallen (z. B. Cu, Ni) und den nichtschmelzbaren Elementen (C, Si) mit etwa 7 ccm zufallen.

Das Volumen des einzelnen Atoms wird, wie wir schon erwähnten, erheblich beeinflußt durch die Kräfte, welche die Nebenatome im Molekül durch chemische Affinität oder welche die Nachbarmoleküle durch Kohäsionsdruck ausüben. Richards berechnet diese Druckkräfte aus der Dilattaionsarbeit bei der Wärmeausdehnung in Millionen dyn für

Na = 54	(Atomvol.	bei	gewöhnl.	Temp.	=	23,7)
Hg = 106	„	„	„	„	=	14,7)
Mg = 224	„	„	„	„	=	14,0)
Zn = 310	„	„	„	„	=	9,5)
Cu = 672	„	„	„	„	=	7,1)
Si = 755	„	„	„	„	=	7,1).

Das Atomvolumen ist also am kleinsten für die Elemente mit höchsten Kohäsionsdrucken. Ebenfalls stimmt diese Reihe, abgesehen von Hg, mit den Festigkeitsgraden und den Schmelz- und Siedetemperaturen überein; je höher der Kohäsionsdruck ist, desto mehr Arbeit ist zur Trennung der Moleküle erforderlich. Daß den leicht schmelzbaren Elementen die höchsten Atomvolumina entsprechen, ist somit verständlich.

56. **Das Molekularvolumen** ist die Summe der Volumina aller im Molekül vereinigten Atome. Da diese aber veränderlich sind je nach dem inneren Drucke der Affinitäts- und Kohäsionskräfte, ist nicht zu erwarten, daß die Molekularvolumina stets additiv aus denselben bestimmten Atomvolumina zu berechnen sind.

Dies wird durch folgende Zahlen illustriert. Wie wir sahen (Nr. 55), ist das Atomvolumen des O = 14,2 zu setzen. Wir haben dann für einige Metalloxyde:

Na_2O	Vol. des Oxydes	22,6	Vol. des Metalls	47,4	Kontraktion — 39,0
HgO	„ „ „	19,4	„ „ „	14,7	„ — 10,5
MgO	„ „ „	12,0	„ „ „	14,0	„ — 16,1
ZnO	„ „ „	14,5	„ „ „	9,5	„ — 9,0
CuO	„ „ „	12,4	„ „ „	7,1	„ — 8,9

[1]) Lémeray, Compt. Rend. **131** 1291. — [2]) Nach Bestimmungen von Drugman u. Ramsay, Journ. Chem. Soc. **77** 1228 und Dewar, Journ. Chem. Soc. **73** 528. — [3]) Vgl. bes. Benedicks, Z. anorg. Chem. **39** 41.

Das Volumen des Na_2O ist also sogar kleiner als das Volumen der zwei freien Na-Atome, d. h. Na und O werden stärker durch die Affinitätskräfte komprimiert als die Na-Atome allein bei gegenseitiger Anziehung im metallischen Zustande. Auch beim CuO ist noch eine gewisse Kontraktion vorhanden, diese ist aber geringer, da die Affinität zwischen Cu und O kleiner und außerdem Cu nicht so leicht kompressibel ist, wie das Na-Atom. Berechnet man die Kontraktionsarbeit aus der Größe der Kontraktion und der Kompressibilität der Atome, so erhält man Werte, die den bei der Oxydbildung freiwerdenden Wärmetönungen sehr genau entsprechen, so daß Richards den Schluß zieht, die ganze Wärmetönung sei allein als Äquivalent der Kontraktionsarbeit anzusehen und nicht als Äquivalent eines etwa im Molekül aufgespeicherten Betrages potentieller chemischer Energie. Ähnliche Beziehungen fand Reinganum[1]) für die Bildung der Chloride.

Von Kopp[2]) wurde die Regel aufgefunden, daß die Glieder homologer Reihen organischer Verbindungen um die gleichen Differenzen der Molekularvolumina bei den Siedepunkten unterschieden sind.

So z. B. für die Ameisensäurereihe

CH_2O_2	Mol-Vol.	41,4	Differenz	—
$C_2H_4O_2$	„	63,7	„	22,3
$C_3H_6O_2$	„	85,4	„	21,7
$C_4H_8O_2$	„	107,1	„	21,7
$C_5H_{10}O_2$	„	130,7	„	23,6

Dem Hinzutreten der Gruppe CH_2 entspricht stets der Betrag von 22—23 ccm. Er schloß hieraus die Gültigkeit der Additivität[3]) und setzte bestimmte Raumfaktoren für die einzelnen Atome fest, z. B.

H = 5,3	Cl = 22,8
C = 11,0	Br = 27,8
S = 22,6	J = 38,5
N = 7,0	

Diese Werte stimmen mit den oben (Nr. 55) angegebenen ziemlich gut überein, bis auf diejenigen für H (14,3) und N (15,8). Für den Sauerstoff mußte Kopp je nach der Art seiner Bindung folgende Werte annehmen;

Karbonylsauerstoff 12,2
Hydroxylsauerstoff 7,8,

die beide von der am freien O_2 gefundenen Zahl (14,2) abweichen.

Man hat so z. B. für Äthylalkohol C_2H_5OH Mol.-Vol. = 22 + 31,8 + 7,8 = 61,6 (gefunden 61,6).

Für jede Doppelbindung im Molekül ist ein Zuschlag von etwa vier Einheiten hinzuzufügen.[4]) Für das Pentan C_5H_{12} berechnen wir Mol.-Vol = 118,6 (gefunden 118), für das Amylen C_5H_{10} sollte sein Mol.-Vol = 108 (gefunden 112), für das Valerylen C_5H_8 Mol.-Vol = 97,4 (gefunden 104). Die Doppelbindung verursacht sonach hier eine Volumzunahme von 4, die dreifache Bindung von 6,4 Einheiten. In andern Fällen freilich ist dies nicht der Fall. Wir berechnen für Benzol den Wert C_6H_6 = 97,8 und finden trotz der drei Doppelbindungen 96, also einen sogar etwas geringeren Betrag.

Die Gültigkeit der Koppschen Regel[5]) ist also zum mindesten sehr beschränkt, und die daraus hergeleiteten Schlüsse für die Konstitutionsbestimmung sind oft sehr unsicher, wenn nicht ähnliche Verbindungen verglichen werden.[6]) Aber auch da, z. B. bei den Metalloxyden (s. oben), versagt sie bisweilen gänzlich.

---

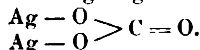
[1]) Reinganum, Phys. Z. 5 687. — [2]) Kopp, Lieb. Ann. 41 79, 1842. — [3]) Kopp, Lieb. Ann. 56 153. 303, 100 19. — [4]) Buff, Lieb. Ann. Suppl. 4 129; noch beim doppelt gebundenen Sauerstoff beträgt der Zuschlag 4,4 Einheiten gegenüber dem nur einfach gebundenen Hydroxylsauerstoff. — [5]) Vgl. hierüber auch Ramsay, Ber. Chem. Ges. 12 1024; Thorpe, Journ. Chem. Soc. 1880 141. 237; Horstmann, Ber. Chem. Ges. 19 1579, 20 766; Städel, ebd. 15 2559; Elsässer, Lieb. Ann. 218 302; Schiff, ebd. 220 71, und besonders die Arbeiten von Lossen und seinen Schülern. Lieb. Ann. 214 138 ff. Zusammenfassung ebd. 254 42. — [6]) z. B. für Stickstoffverbindungen Kannonikoff, Journ. Russ. Ges. 33 743; für Benzolderivate Neubeck, Z. phys. Chem. 1 649.

57. **Sterentheorie von Schröder.**[1] Etwas besseren und umfassenderen Anschluß an die Beobachtung gibt die Annahme von Schröder, daß die einzelnen Atome im Molekül gleiche Räume (Steren) einnehmen oder Vielfache solcher, daß die Größe der Steren jedoch von Fall zu Fall verschieden ist, und zwar bei den festen Metallsalzen entsprechend dem Atomvolumen des Metalls.

Das Silberatom z. B. nimmt zwei Steren ein. Das Atomvolumen des Metalles ist 10,28, die Stere hier somit zu 5,14 anzusetzen. Dem Cl entsprechen 3, dem Br 4, dem Cl 1 und ebenso dem O 1 Stere, für jede Doppelbindung ist gleichfalls eine Stere einzusetzen. Wir haben dann z. B.:

AgCl	$2 + 3$	Steren $= 5 . 5{,}14 = 25{,}7$	(gefunden 25,8)
AgBr	$2 + 4$	„ $= 6 . 5{,}14 = 30{,}8$	„ 30,8)
Ag_2CO_3	$4 + 1 + 1 + 1$	„ $= 9 . 5{,}14 = 46{,}2$	„ 45,8).

Im Ag_2CO_3 muß also eine Doppelbindung angenommen werden entsprechend der Formel



$$\begin{matrix} Ag - O \\ Ag - O \end{matrix} > C = O.$$

Das Silberoxyd Ag_2O hat das Mol.-Vol. 30,8 entsprechend 6 Steren. Auch hier ist sonach eine Doppelbindung anzunehmen, etwa in folgender Weise $\begin{matrix} Ag \\ \| \\ Ag \end{matrix} > O$, wodurch das Silber dann dreiwertig würde.

Die Quecksilberstere ist 5,5. Das Metall nimmt auch hier zwei Steren ein, die andern Elemente ebensoviel wie oben. Es ist also

$HgCl_2$	$= 2 + 6 + 1$	Steren $= 9 . 5{,}5 = 49{,}5$	(gefunden 49,7)
$HgBr_2$	$= 2 + 8 + 1$	„ $= 11 . 5{,}5 = 60{,}5$	„ 60,7),

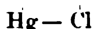
auch hier ist je eine Doppelbindung anzunehmen, also z. B. $Hg < \begin{matrix} Cl \\ \| \\ Cl \end{matrix}$,

$Hg_2Cl_2 = 4 + 6 + 2$ Steren $= 12 . 5{,}5 = 66$ (gefunden 66,2)

mit zwei Doppelbindungen, also etwa



$Hg - Cl$[2])



$Hg - Cl$

Das Metall selbst (Atomvol. 14,1) muß als Hg_2 berechnet werden. $2\,Hg = 28{,}2$ würde 5 Steren (27,5) einnehmen unter Annahme einer Doppelbindung $Hg = Hg$[3]).

Für andre Metalle haben die Steren ähnliche Werte, z. B. Li = 5,0, Zn = 4,7, stets aber ist die Anzahl der von den einzelnen Atomen eingenommenen Sterenzahl die gleiche.

Sogar das Hydratwasser ordnet sich der Regel unter. Das wasserfreie Lithiumsulfat (Mol. vol. 49,8) ist mit 10 Steren zu berechnen ($Li_2 = 2$, $O_4 = 4$, $S = 2$ und zwei Doppelbindungen), würde also hier zwei Doppelbindungen einer dreifachen Bindung entsprechen, etwa folgende Form haben: $\begin{matrix} Li = O \\ Li - O \end{matrix} > O < \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix}$.

Das wasserhaltige $Li_2SO_4 + H_2O$ hat 12 Steren = 60 (gefunden 60,4) und wäre durch die Formel darzustellen: $\begin{matrix} Li - O \\ Li - O \end{matrix} > S < \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} > O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$, indem das Wasser durch Öffnung der dreifachen Bindung und Betätigung der Nebenvalenzen des Sauerstoffs angelagert wird.[4])

Auch für die Erforschung der verschiedenen Modifikationen der Elemente kann die Schrödersche Theorie vielleicht von Nutzen sein. Die Atomvolumina der Arsen-Modifikationen berechnen sich nach Messungen von Linck[5]) wie folgt:

---

[1]) Schröder, Wied. Ann. **4** 435, **11** 997, **14** 656, Ber. Chem. Ges. **10** 848 und 1871, **13** 1568 usw. — [2]) Ogg, Z. phys. Chem. **27** 285, hat es aus andern Gründen wahrscheinlich gemacht, daß das Mercuroion als Hg = Hg aufzufassen ist. — [3]) Liebenow, Z. f. Elektr. **4** 515, nimmt an, daß das flüssige Quecksilber zum Teil aus Doppelatomen besteht. — [4]) Dies entspricht der Theorie über Hydratbildung von Sulzer, Z. phys. Chem. **19** 44. — [5]) Linck, Ber. Chem. Ges. **32** 881.

I. Gelbes Arsen	Dichte 3,88 (?)	Atomvol.	19,33
II. Reguläres Arsen	„ 4,71	„	15,92
III. Rhomboedrisches Arsen	„ 5,73	„	13,10.

Die Arsenstere beträgt nach Schröder 5,3. Nehmen wir an, daß dem Atom As zwei Steren zukommen[1]), so würden sich folgende Formeln ergeben:

2 As	I (38,7)	8 Steren	= 42,4	As ≡ As
2 As	II (31,8)	6 „	= 31,8	As = As
4 As	III (52,4)	10 „	= 53,0	As = As | | As = As

nach denen I und II metamer und III ein Polymeres des II sein würde. Selbstverständlich kann die Anwendung der Schröderschen Theorie nicht als beweiskräftig gelten, es sollte nur gezeigt werden, daß ein sicherer Ausbau derselben von großem Nutzen für die Konstitutionslehre anorganischer Verbindungen sein könnte.

58. **Absolute Größe der Moleküle.** Es wurde bereits früher (Nr. 33) erwähnt, daß für die Dicke von Ölschichten Werte von weniger als 0,00056 μ erhalten wurden. Die Minimaldicke einer elektrochemisch wirksamen Schicht von HgO berechnet Bernstein[2]) zu 0,0008 μ. Der Durchmesser der Moleküle muß somit jedenfalls unterhalb dieser Werte liegen.

Für eine Schätzung der absoluten Größe der Moleküle hat man folgende hauptsächlichste Anhaltspunkte:

A. Der von den Molekülen eines Gases bei gewöhnlichen Verhältnissen eingenommene Anteil des Volumens kann nach zwei verschiedenen Methoden berechnet werden, aus der Abweichung von den einfachen Gasgesetzen bei weitgehender Kompression und auf Grund der Clausius-Mosottischen Formel aus der Dielektrizitätskonstante. So berechnet Lebedew[3]) bei 0° und einer Atmosphäre Druck den Volumanteil für

NO	nach I = 0,00048	nach II = 0,00033
CO_2	„ I = 0,00050	„ II = 0,00033
CS_2	„ I = 0,00082	„ II = 0,00097
C_6H_6	„ I = 0,00128	„ II = 0,00123.

Roth[4]) findet für NO den etwas kleineren Wert 0,00019. Für Wasserstoff berechnet Olzewski[5]) 0,00022, für Wasser Battelli[6]) 0,00037.

B. Die Gesamtsumme der Querschnitte aller Moleküle, die in 1 ccm Gas enthalten sind, kann nach Loschmidt[7]) aus der inneren Reibung des Gases berechnet werden. Man findet so, daß die gesamten in 1 ccm Luft enthaltenen Moleküle bei Nebeneinanderstellung in einer Ebene 1,84 qm bedecken würden. In gleicher Weise ergibt sich für

H_2O	2,5 qm	N_2	1,80 qm
CO_2	2,7 „	CO	1,87 „
H_2	0,99 „	O_2	1,85 „

C. Der Durchmesser der Moleküle kann aus den beiden vorhergehenden Daten (Volumen und Querschnitt) abgeleitet werden. Loschmidt[8]) und Lothar Meyer[9]) berechnen so z. B. die Durchmesser

$$\text{für } CO^2 \ \frac{0{,}00047 \text{ cm}^3}{27000 \text{ cm}^2} = 0{,}000174\ \mu$$

$$\text{für } CO \ \frac{0{,}00042}{18700} = 0{,}000235\ \mu$$

Hiernach wäre der Durchmesser des CO-Moleküls größer als derjenige des CO_2-Moleküls. Vielleicht ist dies bedingt durch die Unsicherheit der beobachteten Zahlen, vielleicht tritt auch hier der volumvermehrende Einfluß der Doppelbindung zutage. Lord Kelvin[10]) hat auf Grund neuer Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeiten folgende Zahlen gefunden:

[1]) Mit der Annahme von drei Steren ist das Rhomboedrische Arsen nicht in das System einzureihen, während mit dem Volum von zwei Steren auch die Oxyde des Arsens gut zu deuten sind. — [2]) Bernstein, Drud. Ann. **14** 172; vgl. Nr. 33. — [3]) Lebedew, Wied. Ann. Phys. (3) **44** 288. — [4]) Roth, ebd. (3) **11** 1. — [5]) Olzewski, Wied. Ann. Phys. (3) **56** 133. — [6]) Battelli, Mem. di Torino (2) **41** 1890. — [7]) Loschmidt, Wien. Akad. Ber. II 52. 395 (1865). — [8]) Loschmidt, Wien. Akad. Ber. II 52, 395 (1865). — [9]) Lothar Meyer, Ann. Chem. Pharm. 5 Suppl. 129. — [10]) Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) **4** 177. 281.

$CO_2 = 0{,}000299\ \mu$	$H_2 = 0{,}000181\ \mu$
$CO = 0{,}000248\ \mu$	$N_2 = 0{,}000248\ \mu$
$O_2 = 0{,}000240\ \mu$	$Ar = 0{,}000240\ \mu$.

D. Mit Hilfe der Clausius-Mosottischen Beziehung sind aus den Brechungsexponenten der Gase die folgenden Zahlen von Dorn[1]) und von Exner[2]) für die Molekulardurchmesser berechnet worden:

$CO_2 = 0{,}00018$	$O_2 = 0{,}00016$
$H_2 = 0{,}00014$	$H_2O = 0{,}00009$
$CO = 0{,}00019$	$N_2 = 0{,}00017$
	$NH_3 = 0{,}00016$

E. Durch eine Vergleichung der nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte gelangt Jeans[3]) zu folgender Tabelle für die Durchmesser

$H_2 = 0{,}000203$	$O_2 = 0{,}000278$
$HC = 0{,}000181$	$Ar = 0{,}000273$
$H_2O = 0{,}000839$	$CO_2 = 0{,}000336$
$N_2 = 0{,}000291$	

Wie man sieht, weichen die für einzelne Molekülarten ermittelten Werte unter sich noch erheblich ab, doch kann die Größenordnung immerhin als sicher festgestellt angesehen werden. Die Molekulardurchmesser erreichen danach Werte von $0{,}0001\ \mu$ (H_2O) bis $0{,}0008\ \mu$ ($CHCl_3$) und mehr für komplizierte Verbindungen. Zu berücksichtigen ist aber stets, daß es sich dabei um den von den Molekülen beanspruchten Raum handelt, der mit dem eigentlichen Volumen der Moleküle nicht identisch ist und wahrscheinlich in einer von Fall zu Fall sehr verschiedenen Beziehung zum letzteren steht.

F. Das spezifische Gewicht der Moleküle kann in folgender Weise berechnet werden. Ein cm^3 CO von 0° bei 760 mm Druck wiegt 0,0012507 gr, und der vom Gase darin eingenommene Raum kann zu 0,00042 cm^3 angesetzt werden. Man hat sonach $\frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} = 3$ für die Dichte. Ebenso erhält man in andern Fällen Werte zwischen 2,5—4,5.

G. Anzahl und Gewicht der Moleküle. Das Gewicht des einzelnen Moleküls ist nach den obigen Angaben leicht zu berechnen. Lord Kelvin[4]) gibt folgende Zahlen für

$$H_2 = 0{,}90\ 10^{-24}\ \text{gr},$$

aus der sich dann die Gewichte aller andern Moleküle vermittelst der Atomgewichte ableiten, z. B. für $H_2O = 0{,}90\ \frac{18}{2}\ 10^{-24}\ \text{gr} = 8{,}1\ 10^{-24}\ \text{gr}$. Ein Wassermolekül verhält sich also zu einem Kubikmillimeter Wasser, wie dieser zu einem Würfel von 50 km Seitenlänge.

Die Anzahl der Moleküle kann ebenfalls nunmehr berechnet werden. 1 cmm Gas bei 0° und 760 mm Druck enthält etwa $5 \cdot 10^{16}$ Moleküle, d. h. jeder Mensch der ganzen Erde würde bei einer Verteilung derselben noch 20 Millionen erhalten. 1 gr Wasserstoff würde aus 1,11 10^{24} Atomen bestehen.[5])

H. Gestalt der Moleküle. Aus den Querschnitten der Moleküle (B) hat Lossen[6]) versucht, Schlüsse über die Anordnung der Atome in denselben zu ziehen. Das N_2-Molekül hat die Querschnittszahl (s. oben) 1,80 qm, das Molekül H_2 0,99 qm. Wir berechnen daraus z. B. für NH_3 $0{,}9 + 1{,}48 = 2{,}38$ qm, während 2,5 qm gefunden wird. Die Querschnitte der Atome addieren sich also hier, d. h. die Anordnung ist als ebene aufzufassen. In andern Fällen freilich versagt diese Schlußfolgerung offenbar, z. B. für das Molekül H_2O, dessen drei Atome ganz zweifellos in einer Ebene liegen müssen. Hier berechnen wir aus $H_2 = 0{,}99$ und $\frac{1}{2}\ O_2 = 0{,}97$ zusammen 1,96 qm, während 2,5 qm gefunden wird, von einer einfachen Addition der Querschnitte also keine Rede sein kann.

Die Unsicherheit solcher Berechnungen liegt auch auf der Hand, wenn man die Veränderlichkeit der Atomvolumina unter dem Einfluß der Kohäsions- und Affinitätskräfte in Betracht zieht (vgl. Nr. 56). Sichere Aufschlüsse können in beschränkter Weise nur direkte Beobachtungen geben, wie z. B.

---

[1]) Dorn, Wied. Ann. **13** 378. — [2]) Exner, Wien. Akad. Ber. II **91** 850. — [3]) Jeans, Phil. Mag. (6) 8 692. — [4]) Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) **4** 177. 281. — [5]) Einstein, Drud. Ann. **19** 289, findet die Anzahl der Individuen im Grammolekül zu 2 bis 4 10^{23}. — [6]) Lossen, Ann. Chem. **204** 290. 318.

von Pribram und Handl[1]), die fanden, daß die Reibung organischer Verbindungen mit normalen Radikalen stets größer ist als bei den entsprechenden Isomeren, und daraus die naheliegende Annahme bestätigten, daß die molekulare Anordnung der letzteren eine gedrängtere ist.[2])

Die nicht selten ausgesprochene Vermutung, daß die Moleküle die Gestalt kleinster Kristalle hätten, genau entsprechend der Form der sichtbaren Kristallgefüge, ist anscheinend nicht zutreffend. Die Symmetrie-Eigenschaften sämtlicher Kristallsysteme können auch erklärt werden, wenn man die Gruppierung beliebig geformter Moleküle in bestimmten Raumgittern annimmt.[3]) Die Natur dieser Raumgitter wird zweifellos durch die Richtung und Sättigung der Valenzen im Molekül bestimmt, so daß also z. B. $FeSO_4 + 7 H_2O$ dem $ZnSO + 7 H_2O$, $FeSO_4 + 5 H_2O$ dem $CuSO_4 + 5 H_2O$ isomorph ist, ohne Rücksicht auf die Gestalt der Metallatome.

4. Kapitel.

Emission und Absorption von Licht und anderen elektromagnetischen Wellen in den Molekülen.

59. **Allgemeines über die Emission.** Durch die Zusammenstöße bei der Wärmebewegung erleiden die Moleküle Erschütterungen, die innere Vibrationen der Atome und der Elektronen, also Störungen des elektrischen Feldes zur Folge haben. Diese pflanzen sich nach außen hin als Lichtemission fort.[4]) Von Richarz[5]) ist berechnet, daß die Periode der inneren Schwingungen in den Molekülen etwa in die Größenordnung der Lichtwellen fällt.[6])

Die Stärke des Anstoßes, sowie auch die Natur des stoßenden Moleküls[7]) hat einen gewissen Einfluß auf die Periode der Schwingungen, doch klingen alle Erschütterungen schnell ab, deren Periode dem Molekül fremd ist, und nur demselben charakteristische Wellenzüge können in besonderer Stärke ausgesandt werden. Hieraus erklärt sich vielleicht der Umstand, daß den Linienspektren stets ein schwaches kontinuierliches Spektrum überlagert ist.

Von verschiedenen Forschern (Hittorf[8]), Siemens[9]), Pringsheim[10]), Hartmann[11]) u. a.) wird bestritten, daß die Erschütterung durch die Wärmestöße allein die Emission von Lichtwellen hervorrufen könne, und sie halten die Einwirkung elektrischer Impulse für erforderlich. Als wichtigster Grund hierfür wird angeführt, daß die Gase auch bei sehr hohen Temperaturen kein Licht emittieren, wohl aber im elektrischen Felde des Geißlerschen Rohres. Da aber Joddampf z. B. Licht absorbiert, muß er auch bei genügender Temperaturerhöhung imstande sein, solches zu emittieren, und tatsächlich ist dies für denselben bei 1000°, für Stickstoff bei 3000° von Nasini und Anderlini[12]) beobachtet worden. Wenn elektrische Impulse naturgemäß die elektrischen Ladungen im Molekül auch kräftiger erschüttern, so sind die Wärmestöße allein hierzu zweifellos auch imstande.

---

[1]) Pribram u. Handl, Mon. Chem. **2** 643. — [2]) Ebenso fand Graham, Lieb. Ann. d. Chem. **123** 90, daß die Reibung für die Glieder homologer Reihen zunimmt, und Rellstab, Dissert. Bonn 1868, daß Doppelbindungen die Reibung erhöhen. — [3]) Vgl. hierüber Schoenfließ, Kristallsysteme u. Kristallstruktur. Leipzig 1891. — [4]) Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. **22** 72. — [5]) Richarz, ebd. **52** 385. — [6]) Nach Drude, Drud. Ann. **14** 677. 936, sollen die ultravioletten Schwingungen durch Bewegung der Elektronen, die ultraroten durch Bewegung der Moleküle zustande kommen. — [7]) Boltzmann, Drud. Ann. **14** 772, erklärt so den Einfluß fremder Beimengungen auf das Spektrum einer Substanz. — [8]) Hittorf, Wied. Ann. **7** 553, **19** 73. — [9]) Siemens, ebd. **18** 311. — [10]) Pringsheim, ebd. **45** 428. — [11]) Hartmann, Sitzb. Berl. Akad. **1903** 234. — [12]) Nasini u. Anderlini, Atti Acc. d. Lincei (5) **13** II 59; auch Wood, Phil. Mag. (6) **12** 329.

Die sichtbaren Strahlungen der Emission haben Wellenlängen von 0,800 μ (Brewster)[1] bis 0,330 μ (Helmholtz).[2] Als ultrarote Strahlen werden die nur thermisch wirksamen Wellenlängen bis 70 μ (Rubens)[3] als ultraviolette, die nur chemisch aktiven Strahlen bis 0,110 μ (Schumann)[4] bezeichnet.

Die roten Strahlen treten bei niederen Temperaturen hervor als die blauen (Drapers Gesetz). Die Farbe jeder Lichtquelle geht daher mit steigender Temperatur von rötlichen zu bläulichen Tönen über. Auch die Temperatur und damit die Farbe elektrischer Lichtbogen kann durch Einschaltung von Kapazitäten oder Selbstinduktionen im Stromkreis wesentlich verändert werden.

Als Rotglut bezeichnet man die Temperatur von etwa 500°, als Gelbglut 1000°, Weißglut 1600°. Für die Temperatur einiger Flammen gibt Féry[5] an:

Alkoholflamme, Leuchtgas	1710°
Bunsenflamme	1850°
Wasserstoff mit Luft	1900°
Wasserstoff mit Sauerstoff	2420°
Acetylen mit Luft	2550°.

60. **Linien und Bandenspektra.** Die Emissionsspektra bestehen entweder aus einzelnen charakteristischen Linien auf einem schwachen kontinuierlichen Hintergrund (s. oben), oder aus einer größeren Reihe von Linien, die nebeneinander zu Banden vereinigt sind.

Die Linienspektra treten besonders auf in verdünnten einfachen Gasen und Metalldämpfen, wo die einzelnen Moleküle weniger durch die Nachbarmoleküle beeinflußt werden, und ihre charakteristischen Eigenschwingungen ausführen. Die Bandenspektra beobachtet man in komprimierten Gasen[6], bei kompliziert aufgebauten Atomen[7] (Metalloide) und bei chemischen Verbindungen. In höheren Temperaturen scheint die Beeinflussung des Schwingungszustandes durch die Nachbarn zurückzutreten, und die Spektra werden durchweg einfacher.[8]

Riecke[9] deutet die Linienspektra als Emission einfacher Gebilde analog den einfachen Saitenschwingungen, während die Bandenspektra den Schwingungen von körperlichen Gebilden entsprechen sollen. Im Anschluß an die Elektronentheorie nimmt Stark[10] an, daß die Linienspektra ihre Entstehung den Schwingungen der positiven Atome, die Bandenspektra den Schwingungen negativer Elektronen um den positiven Molekülrest verdanken.

In den festen Körpern ist die Beeinflussung durch die Schwingungen der Nachbarmoleküle besonders stark und daher sind hier die Eigenschwingungen durch Zwangsschwingungen aller Art überdeckt, so daß ein kontinuierliches Spektrum ohne besonders hervortretende Linien oder Banden resultiert.[11]

Nur in wenigen Fällen können bei sehr hohen Temperaturen einige feste Verbindungen (z. B. Ceroxyd im Auerstrumpf[12]) diskontinuierliche Spektra emittieren. Vermutlich werden aber hier durch besondere chemische oder intramolekulare Vorgänge bestimmte Schwingungen in außergewöhnlicher Stärke erregt.

---

[1] Brewster, Pogg. Ann. **81** 471. — [2] Helmholtz, ebd. **99** 205. — [3] Rubens, Phys. Z. **4** 726. — [4] Schumann, Phot. Rundsch. 1902. — [5] Féry, Compt. Rend. **137** 909. — [6] Frankland, Compt. Rend. **67** 736, Lieb. Ann. VI Suppl. 308. — [7] Deslandres, Journ. de phys. (2) **10** 276. — [8] Petavel u. Hutton, Phil. Mag. (6) **6** 569. — [9] Riecke, Lehrb. d. Physik, 2. Aufl., I 520. — [10] Stark, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik. **2** 147; auch Riecke u. Stark, Phys. Z. **5** 537, **7** 355, **6** 892. — [11] Vgl. Galitzin, Bull. Akad. Petersb. (5) **3** Nr. 1. — [12] Die Temperatur muß dadurch besonders erhöht werden, daß die Substanz in einem schlechten Wärmeleiter eingelagert ist, z. B. in Thoroxyd. Bunte Journ. f. Gasbel. **47** 1101.

Die Anzahl der gesonderten Linien ist in den Linienspektren oft sehr groß (bis zu 5700 im Eisenspektrum). Es ist wiederholt der Versuch gemacht, die Wellenlängen der einzelnen Linien in Beziehung miteinander zu setzen, indem dieselben als Obertöne eines gemeinsamen Grundtones dargestellt wurden. Wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme von Schuster[1]), daß die verschiedenen Wellenlängen durch Moleküle verschiedener Schwingungsenergie (Temperatur) ausgesandt werden. Auf rein empirischem Wege fand Balmer[2]), daß die Wellenlängen im Wasserstoffspektrum vollständig und mit aller wünschenswerter Genauigkeit[3]) durch die Formel $\lambda = \frac{m^2}{A(m^2-4)}$ darstellbar sind, wo A eine konstante Zahl bedeutet und für m die ganzen Zahlen 3, 4, 5, 6 usw. einzusetzen sind.

Neben diesem (ersten) Linienspektrum tritt bei niederen Temperaturen ein schwächeres zweites Spektrum des Wasserstoffs auf, das vielleicht den H_2-Molekülen zukommt, während das erste durch freie Einzelatome emittiert wird.[4]) Auch bei andern Elementen, B. Xenon und Krypton[5]), Schwefel und Sauerstoff[6]), sind in analoger Weise zwei Spektra beobachtet worden. Beim Sauerstoff wächst die Intensität des ersten Spektrums proportional dem Gasdrucke, das zweite proportional dem Quadrate desselben, was die Vermutung nahelegt, daß es sich um die Emission zweier im kinetischen Gleichgewicht stehenden Formen des Sauerstoffs handelt.[7]) Das zweite Spektrum kommt auch dem flüssigen Sauerstoff zu.[8])

In den Spektren anderer Elemente sind die Linien nicht in eine einzige Serie einzuordnen, wie beim Wasserstoff, sondern man muß sie in mehrere übereinandergelagerte Serien gruppieren[9]), die in manchen Fällen aus einfachen Linien (Li), in andern aus Doppellinien (Alkalien, Cu, Ag), bei den bivalenten Elementen (Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, O, S, Se) aus Triplets oder noch zahlreicheren Gruppen[10]) bestehen.[11])

Die Serien weisen ausgesprochene Ähnlichkeit auf mit den entsprechenden Serien in den Spektren verwandter Elemente, und zwar so, daß sie bei steigenden Atomgewichten nach dem roten Ende des Spektrums verschoben werden[12]), sehr oft dem Quadrate des Atomgewichts proportional.[13])

Auch die Abstände der Doppellinien nehmen mit dem Quadrate des Atomgewichts zu.[14]) So ist z. B. für

Na-Atomgew.	23	Entfernung	d.	D.-L.	0,17	$\frac{d}{A^2} 10^4$	3,25
K	„ 39	„	„	„	0,57		3,81
Rb	„ 85	„	„	„	2,34		3,22
CS	„ 133	„	„	„	5,45		3,09.

Reinganum[15]) schlägt vor, in diesen Beziehungen statt des Atomgewichts das Atomvolumen einzuführen, wodurch dieselben noch exakter hervortreten.

Aus dem Vergleiche des Spektrums eines Elementes mit denen verwandter Elemente kann daher das Atomgewicht berechnet werden, wie dies z. B. für Ra geschah.[16])

---

[1]) Schuster, Proc. Roy. Soc. **31** 337. — [2]) Balmer, Wied. Ann. **25** 80. — [3]) Nach den Messungen von Ames, Phil. Mag. (5) **30** 48. — [4]) Dufour, Ann. Chim. Phys. (8) **9** 361. Vielleicht ist das zweite Spektrum auch den sehr schwer zu vermeidenden Spuren von Wasserdampf zuzuschreiben. Trowbridge, Phil. Mag. (5) **50** 338; Hutton, Z. phys. Chem. **27** 689; Richards, Am. Chem. Journ. **21** 172. — [5]) Baly, Proc. Roy. Soc. **72** 84. — [6]) Janssen, Compt. Rend. **101** 649, **102** 1352; Egoroff, ebd. **101** 1143. — [7]) Vgl. auch Budde, Verh. Phys. Ges. **7** 89; Berndt, Drud. Ann. **12** 1101. — [8]) Olzewski, Wied. Ann. **12** 1101. — [9]) Nach Fredenhagen, Drud. Ann. **20** 133, gehören die Serien der Metallspektra teils den Metallen selbst, teils den Oxyden zu. — [10]) Janicki, Drud. Ann. **19** 36. — [11]) Die von Michelson ausgesprochene Vermutung, daß jede der beiden Na-Linien wiederum aus zwei Linien bestände, trifft unter gewöhnlichen Umständen nicht zu. Fabry u. Perot, Compt. Rend. **130** 653. — [12]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. Rend. **69** 445. Eine Übersicht gibt Runge, Phys. Z. **4** 752, und Z. f. Elektroch. **10** 119. — [13]) Marshall Watts, Phil. Mag. (6) **5** 203. [14]) Fabry, Chem. News **87** 207. — [15]) Reinganum, Phys. Z. **5** 302. — [16]) Runge u. Precht, Phys. Z. **4** 285, Ber. Chem. Ges. **1904** 417.

Von Zeemann[1]) wurde beobachtet, daß im magnetischen Felde die D-Linie des Na-Dampfes und ebenso sämtliche andre Spektrallinien zuerst verbreitert und dann in mehrere zur ursprünglichen Lage symmetrisch verteilte Linien ausgezogen werden. Die einzelnen Linien des Hg-Spektrum z. B. sind so in starken Feldern in 9 Teillinien aufgelöst worden. Eine theoretische Erklärung wurde in neuster Zeit auf Grund der Elektronentheorie gegeben.

61. **Absorption der Lichtwellen.** Von Kirchhoff[2]) wurde die sogenannte Umkehrung der Na-Linie beobachtet, d. h. die Tatsache, daß Na-Dampf aus einem hindurchgehenden hellen kontinuierlichen Spektrum gerade die Wellenlängen absorbiert, die der Na-Dampf selbst aussendet, und somit an der Stelle der D-Linie einen dunkleren Absorptionsstreifen hervorruft. Kirchhoff entwickelte im Anschluß hieran auf theoretischer Grundlage das Gesetz, daß jeder Stoff gerade die Wellenarten absorbiert, die er selbst auszusenden imstande ist. Streng quantitativ gültig ist dieser Satz nur für glühende Körper, die absolut schwarz sind, d. h. keinerlei selektives Verhalten bei der Emission und Absorption zeigen, im großen und ganzen trifft er aber in vielen Fällen zu.

Das Absorptionsspektrum der Stoffe kann sonach dem Emissionsspektrum an die Seite gestellt und in gleicher Weise zur Charakteristik chemischer Substanzen herangezogen werden.

Die im Sonnenspektrum stets vorhandenen zahlreichen Absorptionslinien (Frauenhofersche Linien) werden nur zum Teil durch die Absorption in der Luft verursacht. Ein Teil derselben fehlt in vielen Sternspektren und muß daher der Absorption in einer den glühenden Sonnenkern umgebenden, weniger heißen Gashülle zugeschrieben werden. In der letzteren fehlen, nach der Abwesenheit der entsprechenden Absorptionslinien zu schließen, fast alle Metalloide (N, P, As, Bi, S, Se, Te usw.), die Alkalimetalle Au, Hg, Jn usw.

Wie bei den Emissionsspektren findet man auch unter den Absorptionsspektren solche, die aus diskreten Linien, und solche die aus Banden bestehen. Für die Linienspektra gelten dieselben Regeln über die Einteilung in Serien und die Beziehungen zu den Spektren ähnlicher Stoffe, wie oben ausgeführt wurde. Bemerkenswert ist hier noch die Tatsache, daß auch eine quantitative Zunahme der Absorption mit der Zunahme des Molekulargewichts bei ähnlichen Stoffen beobachtet wurde.[3])

Durch die Absorption einer Substanz wird naturgemäß die dazu komplementäre Farbe im durchscheinenden oder reflektierten Lichte bestimmt. Da nun die Absorption mit steigendem Molekulargewicht nach Rot hin verschoben wird, hat man z. B. für die Halogene folgende Reihe:

Fluor	Absorpt. im Utraviolett	Farbe:	farblos
Chlor	Violett		Gelbgrün
Brom	Blau		Orange
Jod	Grüngelb		Violett.

Sollte es noch ein höheres Glied der Reihe geben, so würde dessen Absorption im Rot oder Ultrarot liegen, seine Farbe also blau oder wieder farblos sein.

Besonders starke Absorption und somit lebhafte Färbung ist in den organischen Stoffen an das Vorhandensein besonderer Gruppen (Chromophore[4]) gebunden, wie z. B. die Azogruppe, Triphenylmethan, die Gruppe C = CHCO usw. Auch Doppelbindungen sowie ungesättigte Bindungen veranlassen starke Absorption besonders im Ultraviolett.[5]) Da die Absorp-

[1]) Zeeman, Phil. Mag. (5) **43** 226, 1897. — [2]) Kirchhoff, Pogg. Ann. **109** 275. — [3]) Hébert u. Reynaud, Bull. Soc. Chim. **21** 392. — [4]) O. N. Witt. Ber. Chem. Ges. **9** 522. — [5]) Magini, Atti Acc. Linc. (5) **12** II 356; Kaufmann, Z. phys. Chem. **28** 673.

tion sonach in hohem Maße von der Gruppierung der Atome im Molekül abhängt, gibt die quantitative Bestimmung derselben ein Mittel an die Hand, die Zusammensetzung tautomerer Gemische zu untersuchen.[1]) Die Absorption und somit die Farbe der Chromophorgruppen wird in bestimmter Weise beeinflußt, wenn die H-Atome derselben durch andre Atome oder Gruppen ersetzt werden. Ein Teil der Substituenten, wie COOH, OH, CH_3 und Halogene, verschieben die Färbung nach Rot (bathochrome Gruppen), andre, wie NO, NO_2, NH_2, nach Violett (hypsochrome Gruppen), und zwar umsomehr, je höher ihr Molekulargewicht ist.[2]) Dem Chemiker ist es danach möglich, Farbstoffe von bestimmter Färbung zielbewußt herzustellen. Als Beispiel für diese Tatsachen kann gelten, daß NO_2 Absorption im Blaugrün, also rotbraune Farbe besitzt, die Anlagerung eines zweiten hypsochromen NO_2 die Absorption nach Violett, also die Farbe nach Gelbgrün, verschiebt.

Das Lösungsmittel hat sehr oft erheblichen Einfluß auf die Farbe der gelösten Substanz. Die Auflösung von Jod in Wasser ist braungelb, in Schwefelkohlenstoff violett, in Äther rot. Die zuerst gemachte Annahme[3]), daß verschiedene Polymerisationszustände des Jodmoleküls vorlägen, hat sich als unzutreffend erwiesen, da Molekulargewichtsbestimmungen überall für die Formel J_2 des Jodmoleküls sprachen.[4]) Lachmann[5]) wies darauf hin, daß stets die Lösungen in gesättigten Lösungsmitteln violett (Kohlenwasserstoffe, CCl_4, CS_2), in ungesättigten aber, die vermöge ihrer freien Valenzen sich an das Jod anlagern können, rot oder gelb sind (Alkalien, Äther, Säuren, Wasser). Das freie Jodmolekül im Dampfzustande ist im Einklange hiermit violett gefärbt, die braunen Lösungen werden in höheren Temperaturen violett infolge des Zerfalls der Hydrate usw., die violette Lösung in CS_2 wird umgekehrt in tiefen Temperaturen braun.[6])

Die Kundtsche Regel, daß die Lösungsmittel die Absorption um so mehr nach dem Rot verschieben[7]), je größer ihr Brechungsvermögen ist, wird im Anschluß an das Obige durch die Tatsache verständlich, daß Doppelbindungen, welche die Anlagerung möglich machen, auch das Brechungsvermögen erhöhen (s. Nr. 64).

Die Ionen, d. h. die elektrisch geladenen Spaltprodukte der gelösten Elektrolyte, haben ein andres Absorptionsvermögen als dieselben Atomgruppen in nichtdissoziierten Molekülen. Allen Metallnitraten, sowie der Salpetersäure ist eine charakteristische Absorptionsbande im Ultraviolett gemeinsam, die dem NO_3-Ion zugehört, im nichtdissoziierten Äthylnitrat daher fehlt.[8]) Alle Elektrolyte mit einem gleichen Ion müssen somit dieselben Absorptionsstreifen besitzen, neben denen, welche dem betreffenden andern Ion zukommen. Dies ist in der Tat in vielen Fällen exakt bestätigt worden[9]), wodurch gleichzeitig der Beweis für die völlige Trennung der Ionen in der Lösung erbracht wurde.

Der erwähnte Einfluß der elektrischen Ladung auf das Absorptionsvermögen der Atome oder Gruppen im Ionenzustande macht sich auch darin geltend, daß dasselbe Ion bei verschieden starker Ladung andre optische Eigenschaften besitzt. Das zweiwertige Ferro-Ion ist grün, das dreiwertige Ferri-Ion dagegen gelb gefärbt, das zweiwertige MnO_4-Ion der Manganate ist grün, das einwertige der Permanganate violett. Auch die Anlagerung von Wasser an die Ionen (vgl. Nr. 54) ist auf die Färbung von wesentlichem Einfluß. Eine Lösung von Kupferacetat z. B. hat eine blaue Färbung. Durch Zusatz von Eisessig wird die Dissoziation des Kupferacetates wenig geändert, es wird den $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen aber ein Teil des angelagerten Wassers entzogen, wodurch ihre Farbe in Grün übergeht.[10]) Ebenso geht die rote Farbe der

---

[1]) Magini, Atti Acc. Lincei (5) **13** I 104. — [2]) Nietzki 1879; Schütze, Z. phys. Chem. **9** 109; Krüß und seine Schüler, Ber. Chem. Ges. **16** 2051 usw. Manchmal wirken die Chromophoregruppen auch im entgegengesetzten Sinne, wenn ihr Eintritt eine Umlagerung im Molekül bedingt. Hantzsch, Ber. Chem. Ges. **39** 3072; Hantzsch u. Glover, ebd. **39** 4153. — [3]) Krüß u. Thiele, Z. anorg. Chem. **7** 25. — [4]) Oddo, Gazz. chim. ital. **31** II 822. — [5]) Lachmann, Journ. Am. Chem. Soc. **25** 50; auch Vaubel, Journ. pr. Chem. (2) **63** 381. — [6]) E. Wiedemann, Sitzber. Naturw. Ges. Erlangen 1887. — [7]) Experimentell bestätigt von Pauer, Wied. Ann. Phys. **61** 363. — [8]) Hartley, Proc. Chem. Soc. **18** 67. — [9]) Ostwald, Abhdlg. d. Sächs. Akad. **18** 281, Z. phys. Chem. **9** 579; Ewan, Phil. Mag. (5) **33** 317; Pflüger, Drud. Ann. **12** 430. — [10]) Vaillant, Ann. Chim. Phys. (7) **28** 218.

verdünnten Kobaltchloridlösungen für konzentrierte Lösungen in Rot über, weil das rote $COCl_2\,6H_2O$ in blaues $COCl_2\,2H_2O$ umgewandelt wird. Dasselbe kann durch Wasserabspaltung beim Erwärmen oder Zusatz von Eisessig erreicht werden.

Die Absorption ist im allgemeinen dann besonders stark, wenn das Molekül Doppelbindungen oder ungesättigte Valenzen enthält[1]), also angelagerte Elektronen vorhanden sind (vgl. Nr. 45). Bei der Annahme elektromagnetischer Lichtwellen wird dieser Zusammenhang sehr plausibel. Die Körper, welche stark absorbieren, brechen und reflektieren das Licht auch in besonders hohem Maße (z. B. die Metalle).

Wenn die Absorption selektiv, d. h. für gewisse Lichtwellen besonders stark ist, so ist für eben diese Wellenarten auch die Brechung anomal. Das Fuchsin z. B. hat eine Absorptionsbande im Grün und bricht daher diese Farbe stärker noch als Blau. und die Farbenfolge des Spektrums für durchfallendes Licht ist in diesem Sinne verschoben. Auch die Reflexion ist für grünes Licht besonders stark, worauf der grünliche Metallglanz der Kristalle beruht.

62. **Chemische Lichtwirkungen.** Die mit den Molekülen verbundenen Elektronen geraten bei den Stößen der Wärmebewegung ebenfalls in Oszillationen (vgl. Nr. 56) von ganz bestimmtem Charakter. Von außen kommende periodische Störungen des elektrischen Feldes (Lichtwellen, elektr. Wellen, Kathodenstrahlen usw.) verstärken die Oszillationen, wenn sie die gleiche oder eine in einfachen Beziehungen zu dieser stehende Periode besitzen.[2]) Fremde Wellenbewegungen haben nur geringen Einfluß und werden daher auch nur in geringem Maße absorbiert. Das Maximum der Absorption wird folglich mit dem Maximum der Lichtwirkung auf die Moleküle zusammenfallen. (Drapers Gesetz.)[3])

Scheinbare Ausnahmen von diesem Grundprinzip der Photochemie können allerdings durch mannigfache Nebenumstände bisweilen eintreten.[4]) In tiefen Temperaturen werden die Oszillationen der Moleküle langsamer, die Emission und ebenso die Absorption wird folglich geringer, was sich in einer Entfärbung sonst farbiger Stoffe[5]) (Schwefel, Jod usw.) oder in einer Verminderung der photochemischen Effekte äußert.

Die durch Lichtwellen usw. verursachten Oszillationen der Elektronen können umgekehrt Erschütterungen der Moleküle oder Lockerung der Elektronenbindungen veranlassen. Es werden dann Doppelbindungen geöffnet oder Nebenvalenzen wirksam gemacht, woraus eine Erhöhung der chemischen Reaktionsfähigkeit der Moleküle folgt.

Unter den speziellen photochemischen Effekten ist zunächst die Beförderung der Kristallisation zu nennen.

Die Zusammenlagerung der Moleküle zu Kristallen erfolgt durch Betätigung der Nebenvalenzen oder wird zum mindesten durch die Gruppierung derselben beeinflußt. Eine Bewegung der Elektronen kann dann leicht den Eintritt dieses Gleichgewichtszustandes befördern. Die Sublimation erfolgt leichter an der belichteten Seite eines Gefäßes[6]), auch die Kristallisation aus Lösungen wird durch Sonnenlicht befördert.[7]) In analoger Weise erleichtert die Bestrahlung den Übergang von Kristallen in eine andere stabilere Anordnung des Kristallgefüges, wie schon Mitscherlich[8]) beobachtete. Interessant ist besonders die von Wiechmann[9]) näher studierte Umlagerung des Rohrzuckers im Sonnenlicht, sowie die bekannten Modifikationsänderungen von Phosphor, Schwefel usw., die wohl nur als Übergang einer Atomgruppierung resp. Kristallform in eine andere, nicht als Polymerisationen aufzufassen

---

[1]) H. Kaufmann, Z. phys. Chem. **28** 673. — [2]) Helmholtz, Wied. Ann. **48** 389. — [3]) Draper, Phil. Mag. (4) **44** 422; vgl. auch Acworth, Wied. Ann. **43** 371. — [4]) Vgl. E. Wiedemann, Wied. Ann. **37** 177; Lumière, Compt. Rend. **82** 175, 1231. — [5]) Kastle, Am. Chem. Journ. **23** 500. — [6]) Raikow, Chem. Ztg. **26** 1030. — [7]) Liesegang, Phot. Arch. **35** 83; Trautz u. Anschütz, Z. phys. Chem. **55** 442. — [8]) Mitscherlich, Pogg. Ann. **6** 19, **12** 144. — [9]) Wiechmann, Z. phys. Chem. **20** 628, Journ. phys. Chem. **1** 96.

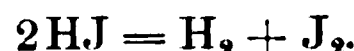
sind. Die Leitfähigkeitsänderung des Selens bei der Belichtung ist zumeist ebenfalls auf eine Modifikationsänderung zurückgeführt worden[1]), doch ist dies nicht als sichergestellt anzusehen, sogar wenig wahrscheinlich (vgl. Nr. 125).[2])

Eine zweite zahlreiche Gruppe von Lichtwirkungen sind die Umlagerungen und die Polymerisations-Erscheinungen, welche ebenfalls auf eine vorangehende Öffnung von Doppelbindungen durch das Licht zurückzuführen sind.

Wislicenus[3]) beobachtete die Umlagerung der Maleinsäure in Fumarsäure, die in der gewöhnlichen Darstellungsweise als eine innere Drehung des Moleküls um eine gelockerte Doppelbindung anzusehen ist, und den ganz analogen Übergang der Angelikasäure in die stereoisomere Tiglinsäure unter dem Einfluß des Sonnenlichtes. Andere Fälle von stereoisomeren Umlagerungen teilen auch Liebermann[4]), Fittig[5]) und Biltz[6]) mit. Die Bildung von Polymerisationsprodukten durch Licht oder elektrische Wellen ist in sehr zahlreichen Fällen nachgewiesen worden, so beim Acetylen[7]), der β-Methyl-Cumarsäure, der Zimtsäure[8]), Styrol[9]) und vielen anderen Aldehyden und Ketonen.[10]) Interessant ist der von Marckwald[11]) beschriebene Fall einer Photopolymerisation des Chinochinolinchlorids, das sich im wasserfreien Zustande kondensiert, nicht aber als Hydrat, wenn die Nebenvalenzen bereits durch Wassermoleküle gesättigt sind (vgl. Nr. 45).

Auch bei den durch das Licht hervorgerufenen oder beschleunigten chemischen Reaktionen zwischen verschiedenartigen Molekülen wird man zumeist eine Lockerung der Bindungen in den Molekülen als primäre Lichtwirkung ansehen können.

Der Jodwasserstoff ist eine sehr instabile Verbindung, und wenn zwei HJ-Moleküle zusammentreffen, überwiegt die gegenseitige Anziehung der H- und J-Atome unter sich den Zusammenhalt des HJ-Moleküls, so daß eine Zersetzung nach dem Schema eintritt:



$$2HJ = H_2 + J_2.$$

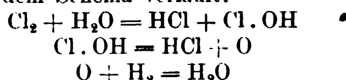
Im Licht dagegen zerfallen schon die einzelnen Moleküle infolge der Erschütterungen, ohne daß die Wirkung der Atome eines andern Moleküls hinzuzukommen braucht. Hier verläuft die Reaktion: $HJ = H + J$.[12])

Sehr eingehend studiert ist der Einfluß der Belichtung auf die Chlorknallgasreaktion ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$) besonders von Bunsen und Roscoe.[13]) Im Dunkeln geht die Umsetzung nur mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit vor sich, im Lichte aber der Intensität desselben proportional. Als photochemische Induktion bezeichnen Bunsen und Roscoe die Tatsache, daß die Lichtwirkung nicht sofort bemerkbar wird, sondern daß das Gasgemisch erst durch eine kurze Bestrahlung aktiviert werden muß. Draper[14]) und Budde[15]) beobachteten, daß während dieser Zeit eine Ausdehnung des Chlorgases erfolgt, die Budde zuerst auf die Spaltung von $Cl_2 = 2Cl$ zurückführte, später aber als thermische Dilatation erklärte. Mellor und Andersen[16]) sowie Palmer Caldwell[17]) fanden, daß die Dilatation nicht eintritt bei reinem Chlor, sowie nicht bei völliger Trockenheit der Gasgemische. Im letzteren Falle findet auch keine merkliche Reaktion im Chlorknallgase statt, selbst bei starker Belichtung.[18]) Es ist sehr naheliegend, anzunehmen[19]), daß alle diese Erscheinungen

---

[1]) Marc, Ber. Chem. Ges. **39** 697; Coste, Compt. Rend. **141** 175. — [2]) Hesehus, Journ. Russ. Phys. Ges. **37** 221. — [3]) Wislicenus, Ber. Sächs. Ak. **1895** 489. — [4]) Liebermann, Ber. Chem. Ges. **28** 1443. — [5]) Fittig, Lieb. Ann. **304** 117. — [6]) Biltz, Z. phys. Chem. **30** 527. — [7]) Bone u. Wilson, Proc. Chem. Soc. **197** 155. — [8]) Bertram u. Kürsten, Journ. pr. Chem. **159** 322; Riiber, Z. phys. Chem. **48** 345. — [9]) Lemoine, Compt. Rend. **125** 530. — [10]) Berthelot, ebd. **126** 561. — [11]) Marckwald, Z. phys. Chem. **30** 140. — [12]) Bodenstein, Z. phys. Chem. **22** 68. — [13]) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **100** 43. 481, **101** 235, **108** 193, **117** 529. — [14]) Draper, Phil. Mag. (3) **23** 401. — [15]) Budde, Pogg. Ann. **144** 213, Ergbd. VI 477; auch Recklinghausen, Z. phys. Chem. **14** 491, fand bei diesem und andern lichtempfindlichen Gasgemischen stets eine Anfangsdilatation; vgl. auch Ruß, Wien. Ak. Ber. **114** 195. — [16]) Mellor u. Andersen, Proc. Chem. Soc. **18** 32, **20** 53. — [17]) Palmer Caldwell, Am. Chem. Journ. **31** 61. — [18]) Bunsen u. Roscoe, l. c.; Pringsheim, Wied. Ann. **32** 391; Dixon, Z. phys. Chem. **42** 313; Bevan, Proc. Roy. Soc. **72** 5. — [19]) Pringsheim u. Dixon, l. c., geben dieses Schema zuerst, freilich in etwas abweichender Form; s. auch Klimenko, Ber. Chem. Ges. **28** 2558.

durch die Bildung einer Zwischensubstanz unter Beihilfe des Wassers zu erklären sind, die Umsetzung also vielleicht nach dem Schema verläuft:



$$Cl_2 + H_2O = HCl + Cl.OH$$
$$Cl.OH = HCl + O$$
$$O + H_2 = H_2O$$

wobei das Wasser andauernd zurückgebildet wird, und der Lichteffekt in der Reaktion $Cl_2 + H_2O = HCl + ClOH$ zu suchen wäre. Bemerkenswert ist ferner die von Bunsen und Roscoe beobachtete Tatsache, daß das Licht einen Teil seiner Wirksamkeit verliert, wenn es schon durch ein Chlorknallgasgemisch gegangen ist, nicht aber, wenn es die Gase H_2 und Cl_2 hintereinander passierte (Photochemische Extinktion). Dies deutet zweifellos auf einen Verbrauch von Lichtenergie bei der Umsetzung hin. Im Sinne der neueren Elektronentheorie (vgl. Kap. 5) ist der Vorgang vielleicht so aufzufassen, daß durch die Belichtung von den neutralen Gasmolekülen negative Elektronen abgespalten werden (wozu Arbeit erforderlich ist), daß diese sich an andre Moleküle unter Bildung von Gasionen anlagern, und daß die elektrostatische Anziehung, z. B. von $\oplus H_2$ und $\ominus Cl_2$ oder die Affinität der nunmehr frei gewordenen Nebenvalenzen beim Chlor die ursprüngliche chemische Affinität unterstützt. Im Einklange hiermit steht die Beobachtung von de Hemptinne[1]), daß die Gase durch Belichtung leitend gemacht werden für den Durchgang des elektrischen Stromes. Die Ionisation ist nach Rutherford[2]) in Cl_2 und H_2O stärker als in H_2 (Verhältnis 18 : 1 : 0,5).

Auch die Assimilation der Kohlensäure in den Pflanzen ist eine Lichtreaktion. Das Kohlendioxyd wird durch Belichtung in $2CO + O_2$ gespalten[3]), das Kohlenoxyd vereinigt sich mit Wasserstoff zu Kohlehydraten oder Formaldehyd.[4])

Die Halogensalze der Alkalien nehmen durch die Belichtung mit Kathodenstrahlen lebhafte Färbungen an, wie zuerst Goldstein[5]) entdeckte. Die Vermutung von E. Wiedemann[6]), daß es sich um die Bildung von Subchloriden usw. unter Abspaltung von Halogen handle, konnte aus verschiedenen Gründen widerlegt werden.[7]) Von verschiedenen Autoren[8]) wurde deshalb die Ansicht vertreten, daß die Salze eine völlige Zersetzung in Metall und Halogen erleiden, welch letzteres entweicht, während das Metall in fester Lösung zurückbleibt. Besonders sprach hierfür die Tatsache[9]), daß Natriumdampf sich in geschmolzenem NaCl unter Blaufärbung desselben auflöst. Siedentopf[10]) konnte ferner die Einlagerung von Natriumkristallen im Salz mit Hilfe des Ultramikroskopes direkt erweisen. Auffallend war es dann aber, daß durch Erwärmung die Farbe wieder verschwand und daß die Auflösung der gefärbten Salze nicht alkalisch reagierte. Goldstein[11]) beobachtete dann, daß auch Ammoniumhaloide durch Kathodenstrahlen gefärbt werden, obwohl das Ammonium farblos ist, und zwar NH_4Cl grüngelb, NH_4Br braun, NH_4J rotbraun, NH_4F blau, so daß also die Farbe der Halogene deutlich hervortrat. Es scheint also, daß außer dem Metall auch das Halogen in fester Lösung bleibt und daß die Färbung durch Superposition der Metall- und Halogenfarbe entsteht. Dann erklärt sich auch ohne weiteres das Verschwinden der Farbe beim Erhitzen durch Wiedervereinigung der Komponenten, sowie die neutrale Reaktion der Auflösungen.

Die in der Photographie benutzte Veränderung der Silbersalze im Licht ist als eine Spaltung derselben in Silber und freies Halogen anzusehen. Cordier[12]) hat einen entsprechenden Gewichtsverlust des Chlorsilbers festgestellt, und Luther[13]) konnte durch elektrochemische Messungen nachweisen, daß das Halogen bis zu einem gewissen Drucke in Freiheit gesetzt wird und daß ein höherer Druck des Halogens in der Umgebung die Lichtwirkung rückgängig macht. Auf die Größe dieses Druckes ist die Art der Gelatine noch von gewissem Einfluß wegen ihrer Teilnahme an der Reaktion und wegen der verschieden starken Diffusion des Halogens in derselben.[14])

Ob sich bei der Zersetzung der Silberhaloidsalze zunächst Subhaloide bilden (Luther)

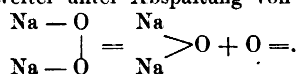
---

[1]) de Hemptinne, Z. phys. Chem. **12** 244. — [2]) Rutherford, Phil. Mag. (5) **43** 241. — [3]) J. N. Collie, Proc. Chem. Soc. **17** 168. — [4]) Berthelot, Compt. Rend. **126** 561. — [5]) Goldstein, Wied. Ann. **60** 491. — [6]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **54** 618, **56** 206. — [7]) Abegg, Z. f. Elektroch. **4** 118. — [8]) Giesel, Ber. Chem. Ges. **30** 156; Elster u. Geitel, Wied. Ann. **59** 487; Wöhler u. Kasarnowski, Z. anorg. Chem. **47** 353. — [9]) Kreutz, Krakauer Akad. Anz. **1892** 147; Giesel, Ber. Chem. Ges. **30** 156. — [10]) Siedentopf, Chem. Ztg. **1905** 1067, Phys. Z. **6** 855. — [11]) Goldstein, Ber. Chem. Ges. **36** 1976. — [12]) Cordier, Monh. Chem. **21** 184, **22** 707. — [13]) Luther, Z. phys. Chem. **30** 628; auch Luggin, ebd. **14** 385, **23** 577. — [14]) Abegg u. Immerwahr, Monh. Chem. **22** 88.

oder ob sofort der vollständige Zerfall in Metall und Halogen erfolgt, ist nicht sicher ermittelt. Letzterer Annahme scheint die Tatsache zu widersprechen, daß die photographische Schicht nicht sofort bei der Belichtung, sondern erst bei nachträglicher Behandlung mit Reduktionsmitteln durch Silberabscheidung schwarz gefärbt wird, und daß es nicht immer gelingt, Silber durch Salpetersäure vor der Reduktion herauszulösen. Demgegenüber muß aber darauf hingewiesen werden, daß Carey Lea[1]) eine Reihe von kolloidalen Silbermodifikationen hergestellt hat, die hell gefärbt sind (weiß, blau, rosa usw.) und die teilweise durch Salpetersäure schwer angegriffen werden. Vielleicht entstehen diese primär und werden erst durch Reduktionsmittel in gewöhnliches schwarzes Silber umgewandelt. Auch ist die Möglichkeit einer festen Lösung des Silbers im Silberhalogensalz noch in Betracht zu ziehen.[2])

Der früher oft aufgestellte Grundsatz, daß rotes Licht oxydierend, blaues reduzierend wirke, kann in dieser allgemeinen Form nicht aufrecht erhalten werden, da beide Lichtarten beide Wirkungen ausüben können. Die Reduktionen sind entweder auf Zerfall der Moleküle im Licht zurückzuführen oder auf das erhöhte Oxydationsbestreben daneben vorhandener Stoffe.

Die oxydierende Wirkung des Lichtes beruht zum Teil auf einer Aktivierung des Sauerstoffs, indem primär die Doppelbindung der Moleküle $O = O$ gelockert wird. Dadurch wird die Bildung von Ozon $\begin{matrix} O - O \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$ vorbereitet, die bekanntlich durch elektrische Bestrahlung des Sauerstoffs in der Siemensschen Röhre, sowie auch in der Atmosphäre durch Einwirkung des Sonnenlichts erfolgt.[3]) Die primär durch Bestrahlung oder beim späteren Zerfall des instabilen O_3 geöffnete Bindung der O_2-Moleküle gibt zunächst zur Bildung von Superoxyden Anlaß, die dann weiter unter Abspaltung von O in Oxyde übergehen[4])



$$\begin{matrix} Na - O \\ | \\ Na - O \end{matrix} = \begin{matrix} Na \\ \\ Na \end{matrix}\!\!>\!O + O =.$$

Der abgespaltene einatomige O lagert sich leicht an ein gelockertes O_2-Molekül an, so daß bei vielen Oxydationen die Bildung einer dem Oxyd äquivalenten Menge von Ozon beobachtet wird.[5]) Auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd im Licht[6]) ist analog zu erklären.

Ein weiterer Effekt der Lichtwirkung ist die erleichterte Übertragung von Ionenladungen in Lösungen von Elektrolyten.

So wird z. B. die Umsetzung zwischen Brom und Oxalsäure, die auch im Dunkeln erfolgt, durch Belichtung jedoch wesentlich beschleunigt[7]): $2H^{\cdot} + C_2O_4'' + Br_2 = 2H^{\cdot} + 2Br' + 2CO_2$. Der Reaktionsvorgang stellt sich einfach als Austausch der negativen Elektronen zwischen dem Oxalsäureion und dem Brom dar, den die Erschütterungen der Elektronen durch Belichtung vorbereiten. Bei einer ähnlichen Reaktion, der Reduktion des Merkurioxalates im Licht[8]), werden die negativen Elektronen des Oxalat-Ions auf das Merkuri-Ion übertragen und neutralisieren daselbst eine positive Ladung unter Reduktion zum Merkuri-Ion: $2Hg^{\cdot\cdot} + 2C_2O_4'' = 2Hg^{\cdot} + C_2O_4'' + 2CO_2$. Analog wird auch die Umsetzung zwischen dem Wasser und freien Halogenen zu Halogenwasserstoffen unter Übergang der negativen Elektronen vom Hydroxyl- zum Halogen-Ion durch Belichtung beschleunigt.[9])

63. Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Ebenso wie die absorbierten Lichtwellen durch Lösung der Bindungen zu Umlagerungen oder Polymerisationen Anlaß geben, kann umgekehrt die Rückbildung dieser Stoffe vor dem Eintritt des neuen Gleichgewichts intramolekulare Schwingungen und damit eine Emission von Lichtwellen verursachen. Diese Wellen besitzen meist längere Schwingungsperioden als diejenigen, welche die Umlagerung zuerst bewirkt

---

[1]) Carey Lea, Sill. Am. Journ. (3) **15** 189, (3) **37** 476. — [2]) Vgl. Lorenz, Z. Elektroch. **7** 277. — [3]) Hartley, Chem. Soc. Journ. **39** 57. — [4]) Vgl. hierzu besonders die Arbeiten von Engler und seinen Schülern. Ber. Chem. Ges. **30** 1669, **31** 3046, **33** 1090, **34** 2933. — [5]) Vgl. z. B. Jorissen, Z. phys. Chem. **22** 34; Ihle, ebd. 114. — [6]) Bach, Compt. Rend. **124** 951; Richardson, Chem. News **60** 255. — [7]) Roloff, Z. phys. Chem. **13** 327; vgl. auch Gröger, Z. anorg. Chem. **28** 154. — [8]) Eder, Wien. Ak. Ber. (2) 1879; Roloff, Z. phys. Chem. **13** 327. — [9]) Berthelot, Compt. Rend. **127** 795; Wittwer, Pogg. Ann. **94** 597.

hatten, da sie gewöhnlich stark gedämpft sind und schnell abklingen (Regel von Stokes.[1])

Wenn der Zerfall der bei Belichtung erzeugten Stoffe sofort erfolgt, so daß eine Art von Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen besteht, bezeichnet man die Lichtemission als Fluoreszenz, erfolgt der Zerfall erst allmählich nach dem Aufhören der Belichtung aber als Phosphoreszenz.

Bei höheren Temperaturen wird die Fluoreszenz gewöhnlich geringer, da die Polymeren sich dann nicht so leicht zu bilden vermögen, bei niederen Temperaturen geht sie oft in Phosphoreszenz über. Umgekehrt wird die Phosphoreszenz in höheren Temperaturen intensiver, klingt aber schneller ab und geht dadurch in Fluoreszenz über. In tiefen Temperaturen ist die Aufnahmefähigkeit der Moleküle für die Lichtwirkungen größer, daher phosphoreszieren fast alle Stoffe, wenn sie bei sehr niederen Temperaturen belichtet und danach erwärmt werden.[2])

Ebenso wie durch Wärmezufuhr kann auch durch Erschütterung beim Zerreiben, Zerbrechen usw. die Lichtemission phosphoreszierender Körper verstärkt werden[3]) (Tribolumineszenz). Ein interessantes Beispiel dafür, daß auch hier die Umlagerung einer polymeren Form in eine andere die Ursache der Lichtemission ist, bietet das Salophen[4]), das in zwei Formen bekannt ist, mit den Schmelzpunkten 180° und 145°. Die erstere polymere Form kann bei Temperaturen unter 145° in die zweite übergehen und zeigt deshalb gerade bis zu dieser Temperatur Tribolumineszenz, die monomere Form jedoch niemals.

Das Ozon wird durch Belichtung des Sauerstoffs gebildet (vgl. Nr. 62), umgekehrt phosphoresziert es beim Zerfall in höheren Temperaturen.[5]) Das Leuchten des Phosphors an der Luft dürfte analog auf den Zerfall der primär gebildeten Superoxyde zurückzuführen sein. Das Terpentinöl wird durch elektrische Wellen zu Diterebеn polymerisiert[6]), dessen Dämpfe sich unter Lumineszenz zersetzen.[7]) Die Ketone, Aldehyde und ähnliche Stoffe werden ebenfalls im Lichte polymerisiert und leuchten beim Zerfall[8]), das Leuchten der Glühwürmchen beruht wahrscheinlich auf ähnlichen Vorgängen in den Verdauungsorganen derselben.[9])

Da die Polymerisation durch das Vorhandensein von freien oder lose gebundenen Valenzen bedingt ist, so sind naturgemäß bestimmte Atomgruppen besonders geeignet, die Fluoreszenz oder Phosphoreszenz in Erscheinung treten zu lassen.[10]) Solche Gruppen werden als Fluorophore bezeichnet, ähnlich wie die Chromophore, wenn auch nicht mit dem gleichen Rechte.

Unter den anorganischen Salzen sind besonders die Erdalkalisulfide durch prächtige Phosphoreszenz ausgezeichnet. Die Umwandlung des Moleküls dürfte hier keine Polymerisation, sondern eher eine Umlagerung des Kristallgefüges sein. Reine Salze sollen nicht fluoreszieren oder phosphoreszieren, sondern nur Gemische von Salzen in fester Lösung.[11]) Vielleicht ist es eben erforderlich, daß ein Anstoß zur Kristallumlagerung durch vorhandene Moleküle eines anderen Salzes gegeben wird. Hierdurch ist auch ohne weiteres

---

[1]) Stokes, Pogg. Ann., Ergbd. **4** 177. Eine Erklärung der Stokesschen Regel auf Grund der mechanischen Tatsache, daß ein Pendel wohl erregt werden kann durch Stöße, die kürzer sind als seine Eigenschwingungen, nicht aber durch solche von längerer Periode, gibt Riecke. Lehrb. d. Physik. 2. Aufl. I 525. Vgl. ferner auch Jackson, Phil. Mag. (5) **46** 402. — [2]) Vgl. Pictet, Compt. Rend. **119** 527; Lumière, ebd. **128** 359, 549; Le Bon, ebd. **130** 891; Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. **56** 201; Ebert u. Hoffmann, Z. phys. Chem. **34** 80. — [3]) Vgl. Kraft, Ber. Chem. Ges. **21** 2265; Tschugaeff, ebd. **34** 1820; Andreocci, Gazz. chim. **29** I 516. — [4]) de Hemptinne, Ann. Soc. sc. de Bruxelles **24**; Ref. Z. phys. Chem. **37** 223. — [5]) Dewar, Chem. News **58** 1077; Schuller, Wied. Ann. Beibl. **5** 606; Fahrig, Chem. News **62** 39; Otto, Cmpt. Rend. **123** 1005. — [6]) Berthelot, Compt. Rend. **126** 681. — [7]) Kauffmann, Ber. Chem. Ges. **35** 473; Frankland u. Mac Gregor, Journ. Chem. Soc. **63** 1410. — [8]) Radziszewski, Ber. Chem. Ges. **10** 321. — [9]) Issatchenko, Wien. Ak. Ber. **101** 1. — [10]) Kauffmann, Chem. Z. **29** 1032. — Hewitt, Proc. Chem. Soc. **16** 3; Liebermann, Ber. Chem. Ges. **13** 913. — [11]) de Visser, Rec. Trav. Chim. P. B. **20** 435; Goldstein, Sitzb. Berl. Ak. **38** 818; Baur u. Marc. Ber. Chem. Ges. **34** 2460; Arnold, Wied. Ann. **61** 312; Jorissen u. Ringer, Chem, Centr. 1906 I 644.

erklärt, daß die Färbung des Phosphoreszenzlichtes in hohem Maße von geringen Beimengungen beeinflußt wird.[1])

Mit den Phosphoreszenzerscheinungen vorher belichteter Salze nahe verwandt ist die Lichtemission vieler Kristalle bei der Kristallisation aus Lösungen oder einer bald darauf erfolgenden Umlagerung, die zuerst von Rose[2]) am Arsentrioxyd beobachtet und kürzlich durch Trautz[3]) in schönen Versuchen demonstriert wurde.

64. **Lichtbrechungsvermögen.** Die direkte Bestimmung des Brechungsvermögens geschieht bei festen Substanzen, indem Prismen aus denselben hergestellt, bei Flüssigkeiten und Gasen, indem sie in prismatische Gefäße aus planparallelen Glasscheiben eingeschlossen werden und die Ablenkung des Lichtes direkt mit dem Winkelinstrument gemessen wird. Prinzipiell verschieden hiervon ist die Berechnung des Brechungsexponenten aus dem beobachteten Winkel der Totalreflexion, der in sehr eleganter Weise vermittels eines von Pulfrich[4]) angegebenen Apparates zu bestimmen ist.

Die Ablenkung eines Lichtstrahles bei seinem Übergang aus dem leeren Raum in ein neues Medium kommt durch die Verzögerung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zustande, ist also abhängig von den Widerständen, welche die Moleküle dem Durchgang der Lichtwellen entgegensetzen.

In den Gasen, wo die Moleküle sehr weit voneinander entfernt sind, ist die Verzögerung nur klein, und folglich sind die Brechungsverhältnisse nahezu = 1. Ramsay[5]) macht darauf aufmerksam, dass zwischen den Brechungsexponenten der Gase sehr einfache Beziehungen zu bestehen scheinen. Folgende Tabelle gibt die Exponenten der Gase für weißes Licht gegen das Vakuum bei 0° und 760 mm Druck.

He	1,000043	Cl	1,000772	O	1,000270
Ne	1,000082	Br	1,001132	S	1,001629
H	1,000139	J	1,001980		
Ar	1,000280			N	1,000297
Kr	1,000420			P	1,001202
Xe	1,000672				

Die Zahlen verhalten sich in der He-Reihe nahezu wie 1 : 2 : 3 : 6 : 10 : 16, in der Cl-Reihe wie 2 : 3 : 5, bei O : S = 1 : 4, bei N : P = 1 : 4.

Bei den Flüssigkeiten ist die Raumerfüllung durch die Moleküle infolge der starken Wärmeausdehnung sehr stark abhängig von der Temperatur. Um diesen Einfluß bei Vergleichen zu eliminieren, schlug bereits Newton die Einführung einer spezifischen Refraktion vor, welche die Zunahme der Lichtbrechung mit der Dichte der Flüssigkeiten zum Ausdruck bringt oder die Lichtbrechung resp. eine Funktion derselben darstellt für den Fall, daß die Dichte der Flüssigkeit durch Wärmedilatation oder durch Kompression = 1 geworden ist. Die von ihm gewählte Form der spez. Refraktion $\frac{n^2-1}{d}$ wurde von Gladstone und Dale[6]) durch den geeigneteren Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ ersetzt. Während beide Formeln rein empirisch aufgefunden wurden [7]), leiteten Lorenz[7]) und Lorentz[7]) fast gleichzeitig auf Grund der Theorie von Clausius-Mosotti über den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante und der Raumerfüllung die

[1]) Mourelo, Compt. Rend. **129** 1236; Wiedemann u. Schmidt, Wied. Ann. **56** 201. — [2]) Rose, Pogg. Ann. **52** 585. — [3]) Trautz, Z. phys. Chem. **53** 1; Z. f. El. **10** 593; vgl. auch Bandrowski, Z. phys. Chem. **15** 323. — [4]) Pulfrich, Z. phys. Chem. **18** 294. — [5]) Ramsay, Ber. Vers. Naturf. Ges. **1904** 62. — [6]) Gladstone u. Dale, Phil. Trans. **148** 8, **153** 523; vgl. auch Landolt, Pogg. Ann. **123** 595. — [7]) Andere kompliziertere Formeln sind empirisch aufgestellt z. B. von Pulfrich, Z. phys. Chem. **4** 561; Buchkremer, Diss. Bonn 1890; Eykman, Rec. Trav. Chim. P. B. **14** 185, **15** 52.

Formel ab: $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$, welche in der Tat den Anforderungen, die Lichtbrechung unabhängig von der Dichte der Stoffe darzustellen, weitgehend genügt.

Wenn die Formel eigentlich auch nur für Licht von unendlich großer Wellenlänge gültig sein soll, so ist sie doch praktisch auch für lange Wellen des sichtbaren Lichtes brauchbar. Man hat z. B. für Wasser, Eis und Wasserdampf:

		d	n	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$
Eis von	0°	= 0,9167	= 1,30645	= 0,3343	= 0,2060
Wasser von	0°	= 0,9999	= 1,33373	= 0,3338	= 0,2061
	50°	= 0,9881	= 1,32906	= 0,3330	= 0,2059
	100°	= 0,9584	= 1,31850	= 0,3323	= 0,2061
Dampf	100°	= 0,0008	= 1,00025	= 0,3101	= 0,2061

Man ersieht hieraus, daß die n^2-Formel der n-Formel überlegen ist, besonders da sie auch bei Änderung des Aggregatzustandes gültig bleibt.[1])

Als **Molekularrefraktion** bezeichnet man das Produkt aus spezifischer Refraktion und Molekulargewicht. Die Formel $\frac{n-1}{d}M. = A$ bringt dann zum Ausdruck, daß $(n-1) = A.\frac{1}{M.V}$ in bestimmter Beziehung zum Molekularvolumen steht.

Von **Landolt**[2]) ist die Regel aufgestellt, daß die Molekularrefraktion sich darstellt als Summe konstanter Faktoren für die einzelnen Atome des Moleküls.

Für diese Atomrefraktionen gibt **Brühl**[3]) folgende Werte bei Anwendung der n^2-Formel und für die rote H-Linie:

H	1,103	O (Hydroxyl)	1,506
Cl	6,014	O (Äther)	1,655
Br	8,863	O (Carbonyl)	2,328
C	2,365		

Für jede Doppelbindung ist ein Zuschlag von 1,836, für jede dreifache Bindung 2,22 zu addieren. So hat man z. B. für Benzol

6 H	= 6 . 1,103 =	6,618
6 C	= 6 . 2,365 =	14,190
3 DB	= 3 . 1,836 =	5,508
	M. R =	26,32

während nach der n^2-Formel bei 20° sich ergibt (n = 1,4967, d = 0,8799, M = 78) M. R = 25,93.[4]) Die ganz analogen Berechnungen für das Molekularvolumen (vgl. Nr. 56) machten beim Benzol die Annahme von Doppelbindungen nicht erforderlich. Den letzteren kommt also neben ihrem vergrößernden Einfluß auf das Volumen des Moleküls auch noch ein spezifischelektromagnetischer Einfluß auf die durchgehenden Lichtwellen zu, der für die in Nr. 45 gegebene Vermutung über ihre Natur spricht.

Wie beim Sauerstoff, so hat auch bei anderen Elementen (Schwefel, Stickstoff) das Bindungsverhältnis dieser Atome großen Einfluß auf den Betrag ihrer Atomrefraktionen. Umgekehrt kann so die gefundene Molekularrefraktion eines Stoffes wichtige Aufschlüsse über die Konstitution geben.[5])

Es soll nur beiläufig bemerkt werden, daß Schröder[6]) analog seiner Regel der Raum-Steren (vgl. Nr. 57) auch eine Regel für Refraktions-Steren durchzuführen versucht hat.

---

[1]) Vgl. hierzu Brühl, Z. phys. Chem. **7** 4; Galitzin u. Wilip, Bull. Ak. Petersb. V **11** 117. — [2]) Landolt, Pogg. Ann. **117** 353, **122** 545, **123** 595. — [3]) Brühl, Lieb. Ann. **200** 139, Z. phys. Chem. **1** 306, **7** 140 und zahlr. weitere Arbeiten ebd. — [4]) Es ist interessant, daß der Kohlenstoff im Diamant, nach der Molekular-Refraktion zu urteilen, keine Doppelbindungen besitzt. Brühl, Chem. News **92** 174. — [5]) Vgl. z. B. Brühl, Z. phys. Chem., Band **16** **22** **25** usw.; Nasini, Carrara u. Anderlini, ebd. **17** 539 und zahlr. andere Arbeiten. — [6]) Schröder, Wied. Ann. **15** 636, **18** 148.

Der Unterschied des Brechungsvermögens für Licht verschiedener Wellenlänge wird als Dispersion bezeichnet. Diese Differenz kommt dadurch zustande, daß lange Wellen weniger verzögert (also gebrochen) werden, als die kurzen, da sie den Eigenschwingungen der Moleküle weniger nahekommen.

Im Wasser ist z. B. für rotes Licht (λ = 0,760 μ) n = 1,3293, für blaues Licht (λ = 0,397) n = 1,3441. Der Unterschied, die Dispersion, beträgt also 0,0148, d. h. etwa 1 %. Für die Differenzen der Molekular-Refraktionen, bei verschiedenen Lichtarten — die Molekular-Dispersionen — sind analoge Beziehungen wie für jene aufgestellt worden.

65. **Dielektrisches Verhalten.** Wenn die Kraftwirkung zwischen zwei elektrisch geladenen Kondensatoren im Vakuum = P ist, so wird sie in jeder von Substanz erfüllten Umgebung geringer sein, und zwar $= \frac{P}{D}$, wo D als Dielektrizitätskonstante der betreffenden Zwischensubstanz bezeichnet wird.

Zur Bestimmung dieser Konstanten kann man direkt die Anziehung zweier Kondensatoren in dem betr. Medium mit der Anziehung in Luft vergleichen[1]), ferner kann man die Kapazität eines Kondensators ermitteln[2]), die der D proportional ist, und schließlich gibt die Messung der Wellenlänge elektrischer Schwingungen in Drähten eine Beziehung zur D des umgebenden Medium.[3])

Die Dielektrizitätskonstante ist stets größer als 1, für Gase kommt sie diesem Wert sehr nahe, für andere Stoffe beträgt sie z. B.[4])

Benzol 2,3	Alkohol 27	Eis 3,0
Äther 4,4	Wasser 81.	

Nach der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie soll zwischen dem Brechungsindex für unendlich lange Wellen und der Dielektrizitätskonstante die Beziehung bestehen $N^2 = D$. Es ist sonach zu erwarten, daß die für den ersteren aufgestellten Regeln auch für die letzteren gelten. Man hat z. B. für Benzol und für rotes Licht n = 1,5 $n^2 = 2,25$, während D = 2,29 gefunden wird. Ebenso ist gute Übereinstimmung vorhanden bei allen Stoffen mit kleinen Werten der D, zum Beispiel bei den Gasen. Für Wasserstoff ist n = 1,000138 und die $\sqrt{D}$ = 1,000132. Beim Wasser dagegen trifft die Maxwellsche Beziehung durchaus nicht zu, n ist = 1,33, $n^2 = 1,70$, aber D = 81. Die Gültigkeit der n^2-Formel, die hier in $\frac{D-1}{D+2}\frac{1}{d}$ übergeht, ist daher ebenfalls nur in wenigen Fällen zu erwarten, besonders bei den Stoffen mit kleinen Werten der Dielektrizitätskonstante.[5]) Es kommt hinzu, daß die Dispersion, d. h. Abhängigkeit von der Wellenlänge der elektrischen Wellen, sehr erheblich ist.[6])

66. **Drehung der Polarisationsebene.** Wenn polarisiertes Licht, d. h. Licht, dessen Schwingungen nicht wie gewöhnlich in allen zur Strahlrichtung senkrechten Ebenen liegen, sondern auf eine einzige Ebene reduziert sind, durch eine Quarzplatte hindurchgeht, so wird die Lage dieser Polarisationsebene gedreht (Arago 1811). Dasselbe tritt ein beim Durchgang durch eine Zuckerlösung (Biot 1815), sowie im Terpentinöldampf (Gernez 1864).

Eine Erklärung dieser Tatsachen versuchte Fresnel[7]) 1825 dadurch zu geben, daß er die Zerlegung des Lichtes in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen annahm, die mit verschiedener Geschwindigkeit in dem drehenden Medium fortgepflanzt werden. Fleischl[8]) lieferte 1885 eine experimentelle Begründung für diese Hypothese. Da die

[1]) Vgl. z. B. Smale, Wied. Ann. **57** 215. — [2]) Vgl. Nernst, Z. phys. Chem. **14** 622. — [3]) Drude, ebd. **23** 267. — [4]) Zahlreiche Messungen sind in neuerer Zeit ausgeführt, z. B. von Gutton, Compt. Rend. **130** 1119; Harms, Wied. Ann. **65** 231; Löwe, Wied. Ann. **66** 582; Turner, Z. phys. Chem. **35** 385; Bädeker, ebd. **36** 305; Abegg u. Seitz, ebd. **29** 242; Abegg, Wied. Ann. **60** 54; **62** 249, **65** 229. — [5]) Landolt u. Jahn, Z. phys. Chem. **10** 289; Lebedew, Wied. Ann. **44** 288; Tangl, Drud. Ann. **10** 748. — [6]) Marx, Wied. Ann. **66** 411. — [7]) Fresnel, Ann. chim. phys. **28** 147. — [8]) Fleischl, Wied. Ann. **24** 127.

Drehung für Licht verschiedener Wellenlängen nicht gleich stark ist, findet eine Rotationsdispersion statt.

Die Temperaturerhöhung hat meist eine Abnahme des Drehungsvermögens zur Folge, eine Zunahme seltener und wohl nur dann, wenn eine fortschreitende Zerfällung von Polymeren erfolgt.[1]) Das Lösungsmittel hat auf die gelöste drehende Substanz bald einen verstärkenden, bald einen abschwächenden Einfluß.[2]) Auch daneben in Lösung befindliche optisch indifferente Stoffe können Veränderungen des Drehungsvermögens hervorrufen.[3]) In beiden Fällen wird man zur Erklärung wohl Polymerisation resp. Dissoziation der aktiven Stoffe oder Bildung von Molekülverbindungen annehmen müssen.

Das Drehungsvermögen der Kristalle kann man durch einen schraubenförmigen Aufbau der an sich optisch inaktiven Moleküle vielleicht erklären. In drehenden Flüssigkeiten ist man aber gezwungen, dem einzelnen Molekül selbst die Eigenschaft des Drehungsvermögens zuzuschreiben. Es hat sich herausgestellt, daß drehende Moleküle stets ein asymmetrisches, d. h. durch vier unter sich verschiedene Atome oder Gruppen gesättigtes, Kohlenstoffatom usw. enthalten (vgl. Nr. 50).[4]) Umgekehrt ist es freilich nicht erwiesen, daß alle Stoffe mit asymmetrischem C-Atom Drehungsvermögen besitzen. Entweder kann dasselbe so gering sein, daß es sich der Beobachtung entzieht, oder es kann eine innere Kompensation zweier entgegengesetzt drehender C-Atome im Molekül vorliegen (Mesoweinsäure usw.), oder es können die rechts- und die linksdrehende Form der Substanz nebeneinander vorhanden sein und ihre Wirkungen aufheben.

Zu quantitativen Vergleichen des Drehungsvermögens hat man den Begriff der spezifischen Rotationskonstante eingeführt, welche den Drehungswinkel angibt für eine Schicht von bestimmter Länge und Konzentration. Durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht erhält man die Molekularrefraktion der Substanz.

Von Guye[5]) wurde beobachtet, daß das Drehungsvermögen der Weinsäure in gesetzmäßiger Weise verstärkt wird, wenn das Wasserstoffatom durch Alkylgruppen ersetzt wird, und zwar um so mehr, je schwerer diese sind. Führt man dann Substituenten für das gegenüberliegende Hydroxyl ein, so nimmt die Rotation wieder ab, kann sogar in eine solche von entgegengesetztem Sinne übergehen. Im allgemeinen ist die Drehung um so größer, je asymmetrischer das Molekül gebaut ist, und Guye hat versucht, eine quantitative Beziehung hierfür aufzustellen, welche die ungleiche Verteilung der Massen der Substituenten um den Mittelpunkt des C-Atoms zum Ausdruck bringt (Asymmetrieprodukt). Freilich läßt die Gültigkeit dieser Beziehung oft zu wünschen übrig.[6])

Als Multirotation bezeichnet man die Eigenschaft frischer Zuckerlösungen stärker zu drehen als ältere Lösungen oder solche, die eine Zeitlang erhitzt wurden. Der Grund dürfte in einer langsam vorschreitenden Umlagerung oder einer Polymerisation resp. Dissoziation der Zuckermoleküle zu suchen sein.

Bei optisch aktiven Salzen in wässriger Lösung kommt das Drehungsvermögen entweder den ungespaltenen Molekülen, oder häufiger den durch elektrolytische Dissoziation gebildeten Ionen zu, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Größe der resp. Asymmetrieprodukte. In beiden Fällen ist dann eine Veränderung der spezifischen Refraktion mit dem Dissoziationsgrade zu beobachten, die zur Messung des letzteren dienen kann.[7])

67. Magnetische Drehung der Polarisationsebene. Alle Substanzen, auch diejenigen, welche für gewöhnlich optisch inaktiv sind, drehen die Polarisationsebene des Lichts, sobald sie sich im magnetischen Felde, z. B. also im Innern einer stromdurchflossenen Spule befinden. Für feste Stoffe und Flüssigkeiten wurde dies 1846 von Faraday[8]), für Gase 1880 von Kundt und

---

[1]) Wilhelmy, Pogg. Ann. **81** 527; Guye u. Aston, Compt. Rend. **125** 819; Berthelot ebd. **125** 822. — [2]) Oudemans, Lieb. Ann. **166** 65 **182** 33; Landolt, ebd. **189** 241; Freundler, Compt Rend. **117** 556; Aignau, ebd. **112** 951. — [3]) Landolt, Ber. Chem. Ges. **21** 191; Gernez, Compt. Rend. **104** 783; Pribram, Wien. Akad. Ber. **54** 312. — [4]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2. Aufl., Braunschw. 1898; vgl. auch Walden, Ber. Chem. Ges. **38** 345. — [5]) Guye, Bull. Soc. Chim. (3) **15** 181, Compt. Rend. **110** 744. — [6]) Eine Zusammenst. d. Liter. gibt Reitter, Z. phys. Chem. **36** 129. — [7]) Vgl. Oudemans, Wied. Ann. Beibl. **9** 635; Hartmann, Ber. Chem. Ges. **21** 221; Haedrich, Z. phys. Chem. **12** 476; Rimbach, ebd. **16** 671, **28** 251. — [8]) Faraday, Pogg. Ann. **68** 105.

Röntgen[1]) nachgewiesen. Die Drehung erfolgt zumeist in der Richtung des Stromes der Spule und ist seiner Intensität proportional; die Eisensalze z. B. drehen jedoch im entgegengesetzten Sinne.[2]) Mit steigender Temperatur pflegt die Rotation abzunehmen. Ein spezifischer Einfluß des Lösungsmittels konnte hier ebenfalls festgestellt werden.[3])

Ausführliche Arbeiten über die magnetische Rotation und über die dabei zutage tretenden Gesetzmäßigkeiten sind von Becquerel[4]) und besonders von Perkin[5]) ausgeführt worden. Für Salzlösungen[6]) konnten nur wenig klare Beziehungen aufgefunden werden, während er bei organischen Flüssigkeiten möglich scheint, die Molekularrotation auch hier als Summe von gewissen Atomfaktoren zu berechnen, ähnlich wie bei dem Lichtbrechungsvermögen.

68. **Magnetische Eigenschaften.** Von den chemischen Elementen wird ein Teil durch Magnetpole angezogen (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Ce, Ti, Pd, Pt, Os, O), ein anderer Teil stellt sich im Felde diamagnetisch ein (Sb, Zn, Sn, Cd, Na, Ag, Cn, Hg, Pb, An, As, Ur, Rh, Ir, N). Auch Flüssigkeiten[7]) zeigen magnetisches Verhalten, wie es scheint, in den meisten Fällen. Außer bei Lösungen von Eisensalzen ist der Effekt aber durchweg so gering, daß wenig Aussicht vorhanden ist, hier quantitative Vergleiche durchführen zu können.

5. Kapitel.

Elektronentheorie.

69. **Der Lichtäther.** Die Elektrizität kann sich im Raume als Wellenbewegung fortpflanzen oder in Gestalt bewegter Elementarquanta (Elektronen).

Da eine Wellenbewegung sich nicht in einem absolut leeren Raume ausbreiten kann, nahmen schon Hooke[8]) und Descartes[9]) an, daß das gesamte Weltall gleichmäßig mit einem Medium von äußerst geringer Dichte — dem Lichtäther — erfüllt sei, welcher alle Materie durchdringt und Träger der Lichtbewegung ist, ähnlich wie die Luft für die Schallwellen, mit dem wesentlichen Unterschiede allerdings, daß die letzteren aus longitudinalen, die Lichtwellen aber aus transversalen Schwingungen bestehen, die sich mit der im freien Lichtäther für alle Wellenlängen gleichen Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec fortpflanzen.

Die Dichte des Lichtäthers muß als sehr klein angenommen werden, da er der Planetenbewegung keinen merklichen Widerstand entgegensetzt. Aus dem Lichtbrechungsvermögen und aus der Dielektrizitätskonstante berechnete zuerst Thomson[10]) seine Dichte zu mehr als 10^{-25}. Glan[11]) fand später als untere Grenze 10^{-18}, Graetz[12]) als obere etwa 10^{-15}. Die Dichte des Wasserstoffs beträgt unter gewöhnlichen Verhältnissen etwa 10^{-4}, die des Äthers ist also mindestens 10^{11}mal kleiner. Aus theoretischen Gesichtspunkten erscheint es trotzdem notwendig, daß infolge einer gewissen Reibung oder Adhäsion der Äther bei der Bewegung materieller Körper von diesen mitgenommen wird. Die experimentelle Bestätigung hat bisher jedoch noch nicht erbracht werden können, trotz feinster Meß-

---

1) Kundt u. Röntgen, Wied. Ann. **8** 278. — 2) Verdet, Pogg. Ann. **100** 172, Ann. chim. phys. (3) **52** 129. — 3) De la Rive, Ann. chim. phys. (4) **15** 87 **22** 5. — 4) Becquerel, Ann. chim. phys. (4) **22** 5. — 5) Perkin, zahlr. Arbeiten im Journ. Chem. Soc. seit 1884. — 6) Schönrock, Z. phys. Chem. **76** 74; Oppenheimer, ebd. **27** 407; Forchheimer, ebd. **34** 20. — 7) Vgl. z. B. Meslin, Compt. Rend. **140** 237. — 8) Hooke, Mikrographia. London 1665. — 9) Descartes, Mundus sive Dissertatio de lumine. Paris 1704. — 10) Thomson, Trans. R. Soc. Edinb. **21** 57 (1854). — 11) Glan, Wied. Ann. **7** 655. — 12) Graetz, Wied. Ann. **25** 165.

methoden.[1]) Die Ätherteilchen müssen sich ähnlich wie die Gasmoleküle in lebhaften Bewegungen befinden, und zwar müssen die Geschwindigkeiten derselben größer als 2500 km/sec. sein, da sie sonst von der Sonne angezogen würden.

Mendelejeff[2]) glaubt den Lichtäther zwar nicht ohne weiteres als die vielgesuchte „Urmaterie“ (vgl. Nr. 41) ansehen zu sollen, macht aber den Versuch, ihn als chemisches Element an der ersten Stelle der Helium-Reihe in das periodische System einzureihen.

70. **Elektronen.** Nach dem Gesetz von Faraday werden bei der Elektrolyse von HCl und HBr durch denselben Strom äquivalente Mengen der beiden Halogene (35,4 und 80 gr) abgeschieden unter Abgabe derselben Elektrizitätsmenge von 96540 Coulomb. Die beiden Halogene waren also als Ionen an dieselbe Menge freier negativer Elektrizität gebunden, ebenso wie vor dem elektrolytischen Zerfall der Säuren HCl und HBr an dieselbe Menge Wasserstoff. Es liegt demnach sehr nahe, die negative Elektrizität als ein Element aufzufassen, das aus einzelnen Atomen von bestimmter Größe besteht, gerade wie Br, Cl und H. Dasselbe würde dann natürlich auch für die positive Elektrizität gelten, und deren Atome müßten durch genau das gleiche elektrische Quantum dargestellt werden.

Von wem diese atomistische Theorie der Elektrizität zuerst ausgesprochen wurde, ist schwer nachzuweisen. Konsequent ausgebildet wurde sie zuerst von Weber[3]) und später von Helmholtz[4]). Die Bezeichnung „Elektron“ für das elektrische Elementarquantum rührt von Stoney[5]) her.

Die positiven und die negativen Elektronen ⊕ und ⊖ spielen ganz die Rolle von chemischen Atomen mit einer Valenz. So gibt H + Cl das Salzsäure-Molekül, H + ⊕ das Wasserstoffion, Cl + ⊖ das Chlorion, ⊕ und ⊖ das elektrisch neutrale Neutron. Die chemischen Elemente sättigen ihre gewöhnlich als „frei“ bezeichneten Valenzen mit Elektronen beider Arten, je nach ihrem elektropositiven oder elektronegativen Charakter. Die positiven Elektronen scheinen dabei fest am Atom zu haften, während die negativen eine gewisse Bewegungsfreiheit besitzen.[6])

Der Strom von 1 Ampère transportiert in der Sekunde 1 Coulomb $= 3 . 10^9$ elektrostatische Einheiten oder 10^{19} Elektronen, die schwächsten nachweisbaren Ströme (etwa 10^{-11} Ampère) also immer noch 10^8 Elektronen in der Sekunde.

Sehr wichtig ist die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums in den bisher üblichen Maßgrößen für die Elektrizität.

Das Coulomb ist bekanntlich der zehnte Teil der sogen. elektrodynamischen Einheit. Die elektrostatische Einheit ist bedeutend kleiner, und es gilt die Beziehung:

1 elektrodynamische Einheit = 10 Coulomb $= 3 . 10^{10}$ elektrostatische Einheiten[7]).

Die Berechnung der Größe eines Elektrons in diesen Einheiten ist auf zwei ganz unabhängigen Wegen möglich gewesen:

I. 1 gr Wasserstoff enthält etwa 10^{24} Atome (vgl. Nr. 58). Im Ionenzustande sind hiermit 96540 Coulomb verbunden. Nach dem oben Gesagten würde das elektrische Elementarquantum dann betragen: $\frac{96540 . 3 . 10^9}{10^{24}}$ $= 2,9 . 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

II. Thomson[8]) benutzte die später zu besprechende Eigenschaft der Elek-

---

[1]) Brace, Phil. Mag. (6) **10** 383. — [2]) Mendelejeff, Prometheus **15** 97 ff. — [3]) Weber, Ges. Werke **4** 279. — [4]) Helmholtz, Ges. Abh. **3** 97; weitere Literatur s. Richarz, Phil. Mag. (3) **39** 529. — [5]) Stoney, Meeting. Brit. Ass. 1874; Trans. R. Soc. Dublin (2) **4** 563. — [6]) Vgl. Drude, Drud. Ann. **14** 677, 936. — [7]) Der Faktor $3 . 10^{10}$ ist bekanntlich die Lichtgeschwindigkeit im cm/gr/sec. System. — [8]) Thomson, Phil. Mag. (5) **46** 528, (6) **5** 346.

tronen, Wassermoleküle in größerer Zahl um sich herum zu kondensieren. Aus der Veränderung, welche die Fallgeschwindigkeit dieser Tröpfchen durch ein elektrisches Feld erleidet, kann man die Ladung jedes Tröpfchens und mithin jedes Elektrons berechnen. Er fand bei diesen außerordentlich subtilen Messungen erst Werte von 6,8 — 7,3, später von $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten. Wilson[1]) erhielt bei verfeinerter Meßmethode $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten, also fast genau den oben berechneten Wert.

Wir können somit annehmen, daß das elektrische Elementarquantum ungefähr $= 3 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einheiten oder $= 1 \cdot 10^{-20}$ elektrodynamische Einheiten ist.[2])

Die Spannung der Elektrizitätsmenge auf einem positiv geladenen Wasserstoffion ist früher schon von Lodge[3]) unter der Annahme berechnet worden, daß das Atom ein kugelförmiger Kondensator sei. Nehmen wir den Radius desselben zu $0{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm an (vgl. Nr. 58)[4]), so findet man, da die Kapazität dem Radius gleichzusetzen ist, für die Spannung $\frac{3 \cdot 10^{-10}}{0{,}8 \cdot 10^{-8}}$ oder 0,04 elektrostatische Einheiten der Spannung, das sind 12 Volt. Versuchen wir nun in derselben Weise die Spannung auf dem Elektron zu ermitteln, dessen Maße $\frac{1}{4000}$ des H_2-Moleküls beträgt (vgl. unten), so erhalten wir für den Radius $\frac{1}{16} \cdot 10^{-8}$ cm die Spannung nach analoger Rechnung zu **144** Volt. Wir haben dabei allerdings die sehr hypothetische Voraussetzung gemacht, daß die Dichte des Elektrons mit der des H_2-Moleküls übereinstimmt. Bemerkenswert ist indessen, daß die zur Spaltung der Neutronen im Kathodengefälle oder bei der Funkenbildung erforderliche Minimalspannung[5]) gerade etwa dem doppelten Betrage der so gefundenen Ladungsspannung eines Elektrons entspricht, mithin also der Spannungsdifferenz zwischen den beiden entgegengesetzt geladenen Teilen des Neutrons.

71. **Strahlung negativer Elektronen.** Während das positive Elektron stets an Masse (Atome oder Molekülgruppen) gebunden zu sein scheint[6]), ist das negative Elektron auch in freiem Zustande existenzfähig. Ausströmungen von freien negativen Elektronen sind z. B. die Kathodenstrahlen, die Emanationen glühender oder belichteter Metalle und die β-Strahlen der radioaktiven Substanzen.

Die Kathodenstrahlen gehen von der Kathode aus beim Durchgang der Elektrizität durch verdünnte Gase von 0,001 — 0,00001 mm Hg Druck[7]), wie zuerst von Plücker[8]) 1855 beobachtet wurde. Man kann diese Strahlung auch (auf kurze Strecken) in die äußere Luft durch ein Fenster aus dünnstem Aluminiumblech übergehen lassen und bezeichnet sie dann nach dem Entdecker dieser Versuchsanordnung als Lenard[9])-Strahlen. Hertz und Helmholtz glaubten die Kathodenstrahlen zuerst als longitudinale Lichtwellen ansehen zu sollen, aber Varley, Crookes und Maxwell[10]) erkannten, daß sie aus elektrisch geladenen Masseteilchen bestehen müssen, da sie infolge der kinetischen Ernergie ihrer Masse durch einen Schlitz in der Anode über das elektrische Feld hinausfliegen, dann aber noch magnetisch ablenkbar bleiben. Ihre Masse besteht nicht aus Teilchen des die Röhre erfüllenden Gases, da sie vom Druck und Natur des letzteren abhängig ist.

Das Verhältnis der Ladung zur Masse der negativen Elektronen kann aus der Ablenkung der Kathodenstrahlen durch ein transversales magne-

---

[1]) Wilson, Phil. Mag. (6) **5** 429. — [2]) Eine Zusammenstellung der Werte gibt Townsend, Phil. Mag. (6) **7** 276. — [3]) Lodge, Rep. Brit. Ass. **1885** 22. — [4]) Der Radius eines H_2-Moleküls ist $1 \cdot 10^{-8}$ cm, der Radius einer Kugel von der halben Masse $0{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm. — [5]) Vgl. May, Verh. Phys. Ges. **5** 72. — [6]) Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) **8** 534. — [7]) In dichteren Gasen scheint die Reibung an den Gasmolekülen zu groß, in verdünnteren wird die Leitfähigkeit zu klein, so daß kein Strom mehr hindurchgeht. — [8]) Plücker, Pogg. Ann. **105** 15, **107** 77, **116** 45. — [9]) Lenard, Wied. Ann. **51** 225. — [10]) Vgl. auch Perrin, Compt. Rend. **121** 1130.

tisches Feld berechnet werden. Kaufmann[1]) fand so $\frac{e}{m} = 1{,}86 \cdot 10^7$ elektromagnetische Einheiten, Simon[2]) in ähnlicher Weise $1{,}865 \cdot 10^7$, während Drude[3]) auf ganz anderen Grundlagen fußend, aus der Dispersion des Wasserstoffs für Lichtwellen $1{,}5 \cdot 10^7$ berechnete. Für das Wasserstoffion fanden wir das Verhältnis: Ladung zu Masse $= \frac{1 \cdot 10^{-20}}{1 \cdot 10^{-24}} = 1 \cdot 10^4$ elektromagnetische Einheiten (vgl. Nr. 70). Da die Ladung (das Elementarquantum) in beiden Fällen die gleiche ist, muß sich sonach die Masse des Elektrons zum H-Atom verhalten wie $\frac{10^4}{1{,}85 \cdot 10^7}$, also rund wie 1 : 2000.[4])

Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist mit dem Potentialgefälle zwischen den Elektroden veränderlich.[5]) Bei 3000 Volt beträgt sie etwa $^1/_{10}$, bei 36000 Volt $^1/_2$ der Lichtgeschwindigkeit. Mit der Geschwindigkeit verschiebt sich dann ferner das Verhältnis $\frac{e}{m}$ in dem Sinne, daß die Masse der Elektronen scheinbar mit steigender Geschwindigkeit um mehrere Prozente zunimmt (vgl. Nr. 81).[6]) Ob dies allein durch eine Rückwirkung der bewegten elektrischen Ladung auf das magnetische Feld zu erklären ist[7]), wobei das Elektron als kugelförmiger, nicht deformierbarer Körper anzusehen wäre[8]), oder ob man letzteres als ein veränderliches Ellipsoid[9]) betrachten muß, hat noch nicht entschieden werden können.

72. **Theorie der Wirbelatome.** Die Tatsache, daß die Masse der Elektronen im magnetischen Felde scheinbar veränderlich ist, hat den Gedanken wieder angeregt, daß die Masse überhaupt rein elektromagnetischer Natur sein könne. Schon 1887 hat Thomson[10]) die Idee näher ausgeführt, daß die materiellen Atome nichts als Wirbelbewegungen in dem kontinuierlich das Weltall erfüllenden Lichtäther seien.

Von Helmholtz[11]) wurde die Theorie der unzerstörbaren Wirbelbewegungen in einem elastischen Medium gegeben, die viele Analogien derselben mit den bekannten Eigenschaften der Atome erkennen läßt.[12]) Sie sind unzerstörbar, vollkommen elastisch, vergrößern ihre Dimensionen bei Wärmezufuhr, wirken anziehend oder abstoßend auf einander ein, können sich zu Systemen kombinieren usw. Sie unterscheiden sich untereinander durch ihre Intensität (Masse) und die Anzahl der Knoten (Valenzen), sie führen Vibrationen aus, die für jeden Wirbel charakteristisch sind, und zwar je 2 Gruppen solcher, die vielleicht mit den beiden Emissionsspektren der Atome in Verbindung gebracht werden können. Eine Schwierigkeit liegt allerdings darin, daß Wirbel jeder Größe möglich sind und nicht

---

[1]) Kaufmann, Götting. Nachr. **1901** 143, Wied. Ann. **65** 431. — [2]) Simon, Wied. Ann. **69** 589. — [3]) Drude, Drud. Ann. **14** 677, 936. — [4]) Von G. C. Schmidt, Chem. Z. 1 177, 209 ist der Versuch gemacht, das Elektron als Uratom (vgl. Nr. 41) anzusehen, doch muß diese Ansicht vorläufig noch als sehr hypothetisch bezeichnet werden. — [5]) Wiechert, Gött. Nachr. **1898** 87, 260; Lenard, Drud. Ann. **11** 447, 714. — [6]) Starke, Verhdl. Phys. Ges. **5** 241; Kaufmann, Gött. Nachr. **1901** 143. — [7]) Heaviside, Phil. Mag. **27** 324; Thomson, Phil. Mag. (5) **11** 229. — [8]) Abraham, Gött. Nachr. **1902** 20 und Drud. Ann. **10** 105; Kaufmann, Sitzber. Berl. Ak. **1905** 949, Drud. Ann. **19** 487. — [9]) Lorentz, Phys. Z. **2** 78; Bucherer, ebd. **6** 833; Einstein, Drud. Ann. **17** 891. — [10]) Thomson, Brit. Ass. Rep. **1887** 486, Phil. Mag. (4) **34** 1867, (5) **14** 342; Brillouin, Ann. de Toulouse **1887** 33. — [11]) Helmholtz, wiss. Abh. I 101; Crelle, Journ. Bd. **55**; Hicks, Brit. Ass. Rep. **1885** 930. — [12]) Eine Übersicht über die Theorie der Wirbelatome gibt z. B. Guye, Journ. Chim. Phys. **2** 549; Clarke, Proc. Manchester **47** Nr. 11, vgl. auch Galitzine (Nr. 9).

nur solche ganz bestimmter scharf unterschiedener Größen, die den Atomgewichten entsprechen würden.

Lenard[1]) hat die Hypothese insofern abgeändert, als nicht jedes Atom als charakteristischer Wirbel angesehen wird, sondern daß es aus einer Summe Elektronen besteht, die ihrerseits wieder sich als eine Anzahl kleinster Wirbel darstellen. Diese Dynamiden würden als elektrische Doppelpunkte anzusehen sein, die um einen Drehungsradius von weniger als $3 \cdot 10^{-8}$ μ mit der Geschwindigkeit von 10^{20} Umläufen in der Sekunde rotieren.

73. **Strahlung positiver Elektronen.** Als solche sind die zuerst von Goldstein[2]) beobachteten Kanalstrahlen erkannt worden. Dieselben gehen beim Elektrizitätsdurchgang durch verdünnte Gase von der Anode aus und sind jenseits der Kathode zu beobachten, wenn sie durch eine Öffnung in derselben hindurchtreten können. Aus ihrer Ablenkung im magnetischen Felde konnte erwiesen werden, daß sie positive Ladungen tragen.[3]) Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ wurde von Wien[4]) zu 300 elektromagnetischen Einheiten gefunden, die Masse der Teilchen verhält sich zu der des Wasserstoffs also wie $\frac{10000}{300} = 33 : 1$. Andere Beobachter fanden etwas verschiedene, jedoch ähnliche Zahlen bei wechselnden Versuchsbedingungen.

Es scheint hiernach, daß die Teilchen der Kanalstrahlen aus positiv geladener Materie, d. h. aus positiven Elektronen, die an Atome oder Moleküle angelagert sind, bestehen.[5]) Die Geschwindigkeit wurde von Stark[6]) zu 1/500 der Lichtgeschwindigkeit bestimmt, ist also immer noch 400mal größer als die gewöhnliche Geschwindigkeit der schnellsten Gasmoleküle. Auch hier ist $\frac{e}{m}$ abhängig von der Geschwindigkeit, und zwar nimmt die Masse hier mit abnehmender Geschwindigkeit zu, was sich vermutlich durch weitere Anlagerung von Gasmolekülen an langsamer bewegte Positiv geladene Komplexe erklärt.

74. **Röntgenstrahlen.** Treffen Kathodenstrahlen auf die Glaswand der Crookesschen Röhre, so beginnt diese zu fluoreszieren und sendet eine Strahlenart aus[7]), die sich von den Kathodenstrahlen dadurch unterscheidet, daß sie nicht magnetisch ablenkbar ist. Sie kann also keine Strahlung elektrisch geladener Teilchen sein und muß eine dem Licht analoge Wellenbewegung des Äthers darstellen. Die Geschwindigkeit wurde auch tatsächlich der des Lichtes gleich gefunden.[8])

Von der Lichtstrahlung sind die Röntgenstrahlen aber sehr wesentlich dadurch unterschieden, daß sie nicht brechbar und nicht reflektierbar sind. Es scheint jetzt sichergestellt zu sein, daß sie nicht aus gleichmäßigen Wellenzügen von bestimmter Wellenlänge, sondern aus kurzen unregelmäßigen Impulsen bestehen[9]), deren Länge $1 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-8}$ cm beträgt, die also noch wesentlich kürzer sind als die Wellen des ultravioletten Lichtes ($2 \cdot 10^{-5}$ cm). Die Röntgenstrahlen besitzen großes Durchdringungsvermögen, was zu den bekannten Schattenbildern Anlaß gibt, und zwar ist dasselbe größer (harte Strahlen), wenn der Gasdruck im Crookesschen Rohr klein, damit also das Potentialgefälle und die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen groß ist. Beim Auftreffen auf Metalle usw. veranlassen sie diese, Kathodenstrahlen von $^1/_{10}$—$^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit diffus auszusenden.[10])

---

[1]) Lenard, Drud. Ann. **12** 449, 714. — [2]) Goldstein, Sitzb. Berl. Akad. **1886** 691, später Wied. Ann. **64** 45. — [3]) Wien, Wied. Ann. **65** 440, Drud. Ann. **13** 669; Pellat, Compt. Rend. **141** 1008. — [4]) Wien, Wied. Ann. **65** 440. — [5]) Stark konnte nachweisen, daß sie in einer H_2-Atmosphäre das Wasserstoffspektrum emittieren. — [6]) Stark, Phys. Z. **6** 892. — [7]) Röntgen, Wied. Ann. **64** 1. — [8]) Marx, Phys. Z. **6** 768. — [9]) Wiechert u. Thomson, Phil. Mag. (5) **4** 5172; Wien. Drud. Ann. **18** 991 gibt $1{,}15 \cdot 10^{-10}$ cm; Sommerfeld, Phys. Z. 59 findet 10^{-8} cm. — [10]) Dorn, Arch. neerl. **1900** 595; Barkla, Phil. Mag. (6) **11** 812.

75. **Bildung und Eigenschaften der Gasionen.**[1]) Als Gasionen werden die unter gewissen Umständen in Gasen entstehenden Komplexe bezeichnet, die durch Anlagerung von Gasmolekülen an positive oder negative Elektronen entstehen. Sie unterscheiden sich von den Ionen, welche durch elektrolytischen Zerfall von Salzen usw. in Lösungen entstehen, also sehr wesentlich dadurch, daß sie elektrisch geladene Moleküle, nicht aber elektrisch geladene Spaltprodukte solcher darstellen. Ihre Existenz wurde zuerst vermutet von Schuster[2]) und von Giese.[3])

Die Gasionen entstehen, wenn Elektronen in das Gas eintreten und Moleküle anlagern, z. B. durch langsame Kathodenstrahlen, durch Elektronenstrahlung glühender oder belichteter Metalle oder Kohleelektroden, durch die Radiumstrahlung und durch chemische Prozesse, wie Phosphoroxydation und Durchleiten von Luft durch Wasser.

Eine andere Bildungsart von Gasionen bedingt der sogenannte Elektronenstoß. Wenn Elektronen mit großer Geschwindigkeit (Kathodenstrahlen, Lenard-Strahlen) an die mit Neutronen verbundenen Gasmoleküle antreffen, so werden die weniger fest gebundenen negativen Elektronen durch den Stoß abgeschleudert und können sich an ein neues Gasmolekül anlagern, während das erste mit positiver Ladung zurückbleibt. Auch durch elektrische Wellen (ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen und gewöhnliche elektrische Wellen) sowie durch Erhöhung der Temperatur allein können die Moleküle genügend erschüttert werden, um die negativen Elektronen abzuspalten. Die ionisierende Kraft der Strahlung in einem Gase ist proportional dem Absorptionsvermögen des letzteren für die betr. Wellenart.[4]) Auch ein Potentialgefälle kann den Gasmolekülen die negativen Elektronen entreißen und so die Bildung von Gasionen veranlassen.[5])

Die durch Ionenstoß erzeugten Gasionen gleichen ihre Ladungen nach kurzer Zeit wieder aus, während die Entladung der durch Eintritt fremder Elektronen erzeugten Gasionen langsamer durch Abgabe der Ladungen nach außen vor sich geht.

Die Gasionen können durch ein Filter aus Glaswolle zurückgehalten werden, sind also materielle Moleküle und werden durch ein elektrostatisches Feld niedergeschlagen, sind also mit freien elektrischen Ladungen versehen. Es konnte nachgewiesen werden, daß stets nur ein Elektron den Kern eines größeren Komplexes von Gasmolekülen bildet, auch von zweiwertigen Gasen, wie z. B. O_2. Die Anzahl der Gasmoleküle hierin berechnet Townsend[6]) aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Gasionen im Vergleich zu nichtgeladenen Molekülen zu 7—10.[7])

Die Konzentration der Gasionen ist stets nur sehr klein, Wilson[8]) schätzt sie auf $1:10^{12}$ bis $1:10^{17}$. Die Diffusionsgeschwindigkeiten der Gasionen sind von Townsend[9]) und von Zeleny[10]) gemessen worden. Letzterer gibt folgende Zahlen in cm/sec. für ein Potentialgefälle von 1 Volt/cm für

		+	—	Verh.
H_2	trocken	+ 6,70	— 7,95	1,19
	feucht	+ 5,30	— 5,60	1,05
O_2	trocken	+ 1,36	— 1,80	1,32
	feucht	+ 1,29	— 1,52	1,18

Die Gasionen wandern also etwa 2000 mal schneller als die Ionen der Elektrolyten in wässriger Lösung unter dem gleichen Potentialgefälle. Man sieht ferner aus obigen Zahlen, daß die negativen Gasionen schneller wandern als die positiven, da sie weniger Moleküle

[1]) Thomson, Elektrizitätsdurchgang in Gasen, deutsch von Marx, Leipzig 1906; Stark, Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902; Langevin, Ann. Chim. Phys. (7) **28** 289, 433. 1903. — [2]) Schuster, Proc. R. Soc. **37** 317. — [3]) Giese, Wied. Ann. **17** 236, 519. — [4]) Mac Lennan, Z. phys. Chem. **37** 513. So werden z. B. nach Rutherford Phil. Mag. (5) **43** 241 durch Röntgenstrahlen Gasionen gebildet in den Gasen H_2 und Cl_2 im Verhältnis 1 : 36, also steigend mit dem die Absorption bedingenden Molekulargewicht. — [5]) Stark, Phys. Z. **5** 51. — [6]) Townsend, Phil. Trans. **193** 129. — [7]) Phillips, Proc. R. Soc. **78** 167 findet etwas geringere Werte (5 bis 1), die mit steigender Temperatur abnehmen. — [8]) Wilson, Phil. Mag. (6) **7** 681. — [9]) Townsend, Phil. Trans. **193** 129, 259. — [10]) Zeleny, Phil. Trans. **195** 193.

anlagern.[1]) Bei kleinen Drucken wird die Geschwindigkeit aller Gasionen größer[2]), da die Anlagerung geringer ist. Anwesenheit von Wasserdampf begünstigt letztere, so daß die Gasionen darin verzögert werden.

Ein geladener Metallkonduktor (z. B. ein Goldblattelektroskop) wird in einem ionisierten Gase entladen, indem er die entgegengesetzt geladenen Gasionen anzieht und neutralisiert, und zwar nahezu gleichmäßig bei positiver und negativer Ladung. Die Umgebung behält dann einen Überschuß von Gasionen, die im Sinne des Konduktors geladen sind und beim Abdiffundieren gewissermaßen eine Zerstreuung der Konduktorladung ergeben.

Der Vorgang ist naturgemäß abhängig von der Konzentration der Gasionen in der Umgebung, findet im Vakuum also nicht statt.[3]) In einer Sauerstoffatmosphäre kommt ein besonderer Umstand dadurch hinzu, daß, wenn negative Gasionen durch die an den Metallatomen haftenden positiven Elektronen entladen werden, infolge der auf beiden Seiten hierbei frei werdenden Bindungen leicht eine Oxydation des Metalls eintritt. Die negativen Elektronen sind dagegen im Metall als frei anzusehen[4]) und geben bei ihrem Austritt zur Neutralisation positiver Gasionen, nicht zur Oxydation Anlaß. Hier werden daher positive Ladungen des Konduktors leichter zerstreut als negative.[5])

Eine ungeladene Metall-Elektrode wird in einem ionisierten Gase negativ geladen weil die negativen Elektronen leichter in das Metall hineindiffundieren können.[6])

76. **Elektronenstrahlung der Metalle.** Die Metalle schleudern unter gewöhnlichen Umständen freie negative Elektronen ab, die mit dem Gas der Umgebung durch Ionenstoß oder Anlagerung Gasionen bilden und das Metall mit einem Überschuß an positiver Ladung zurücklassen. Durch Erhöhung der Temperatur[7]), durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht[8]) oder Röntgenstrahlen, sowie auch durch Zuführung negativer Ladung kann dieser Effekt bedeutend verstärkt werden.

Auch sichtbares Licht ist in diesem Sinne wirksam und zwar proportional seiner Absorption im Metall, also besonders gelbes Licht für Na, blaues für K, orange für Rb usw.[9]) Am stärksten ist die Abstrahlung bei den elektropositivsten Metallen (Cs, Rb, K), weniger bei Tl, Zn usw., vermutlich weil die negativen Elektronen hier am wenigsten festgehalten werden.[10]) Bei sehr lebhafter Emission von Elektronen tritt übrigens nach einiger Zeit eine Ermüdung ein[11]), infolge einer Erschöpfung der äußeren Metallschichten an negativen Elektronen oder infolge der zunehmenden positiven Ladung des Metalls und der daraus sich ergebenden elektrostatischen Anziehung auf die negativen Elektronen. Die Abstrahlung wird naturgemäß auch beeinflußt durch die Fähigkeit des Gases, die Elektronen und die daraus gebildeten Gasionen hindurchzulassen, sie ist daher abhängig von Natur und Druck des umgebenden Gases.[12])

Auch andere Stoffe als Metalle strahlen in gleicher Weise negative Elektronen aus, wenn auch in geringerem Maße, z. B. Kohle, Kristalle von Salzen[13]), sowie Metalloxyde. Bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen sollen nach Angabe von Hahn[14]) überhaupt alle Substanzen diese Eigenschaft besitzen. Die elektrisch neutralen Gasmoleküle (besonders Metalldämpfe) geben ebenfalls bei Belichtung oder in höheren Temperaturen selbst Elektronen ab, z. B. auch der

---

[1]) Auch an den Atomen haften positive Elektronen fester als negative; Thomson, Phil. Mag. (6) **7** 237. — [2]) Mac Lennan, Z. phys. Chem. **37** 513. — [3]) Wilson, Proc. R. Soc. **72** 272. — [4]) Hertz, Wied. Ann. **31** 983. — [5]) Warburg, Sitzber. Berl. Akad. **1899** 770. — [6]) Zeleny, Phil. Mag. (5) **46** 134. — [7]) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **16** 193. — [8]) Lenard, Drud. Ann. **1** 486, **3** 298 findet besonders wirksam das Licht der Funkenstrecke zwischen Aluminium-Elektroden. — [9]) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **52** 433; Ramsay u. Spencer, Phil. Mag. (6) **12** 397. — [10]) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **52** 433. — [11]) Thomson, Phil. Mag. (6) **10** 584. — [12]) Wilson, Proc. R. Soc. **68** 151; Kohlschütter u. Müller, Z. f. Elektroch. **12** 365. — [13]) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **34** 708; Knoblauch, Z. phys. Chem. **29** 527, Z. f. El. **6** 99. — [14]) Hahn, Drud. Ann. **18** 140.

gasförmige Kern der Sonne. Gelangt diese Elektronenstrahlung in die Erdatmosphäre, so gibt sie zur Entstehung der Nordlichter Anlaß.[1])

Der elektrische Lichtbogen kommt in der Weise zustande, daß von der Kathode negative Elektronen ausgestrahlt werden und die Anode durch ihr Auftreffen zum Glühen bringen. Von dieser werden dann durch Zerstäubung positiv geladene materielle Teilchen abgeschleudert, welche wiederum die Kathode durch Abgabe kinetischer Energie erhitzen und deren Strahlung so vermehren.[2]) An der Anode wird das Elektrodenmaterial daher auch stärker angegriffen. Die Geschwindigkeit der von der Anode abgeschleuderten Teilchen ist zuerst sehr groß, bis 200000 cm/sec., wird aber durch Reibung an den Gasmolekülen bald geringer. Die hierbei abgegebene Wärme bedingt die hohe Temperatur des Lichtbogens, die von Hascheck[3]) zu 3140° absoluter Temperatur berechnet wurde, von Reich[4]) zu 3140° für den negativen, zu 3800° für den positiven Krater.

77. **Leitfähigkeit der Flammengase.** Die Flamme selbst leitet nur dadurch elektrische Ströme, daß durch Ionisation in ihr Gasionen gebildet werden. Da hohe Temperatur hierzu erforderlich ist, sind kältere Flammen, z. B. die Ätherflamme, nichtleitend. Arrhenius[5]) beobachtete, daß die Leitfähigkeit der Flammen durch eingeführte Salzdämpfe erhöht wird, und zwar proportional zur Quadratwurzel aus der Konzentration der letzteren. Die Leitfähigkeit ist dann unabhängig von der Natur des Anions im Salzmolekül, und — wenigstens bei den Alkalisalzen — um so besser, je höher das Atomgewicht des Kations ist. Er nahm zur Erklärung an, daß das Salz sich mit Wasserdampf nach der Beziehung umsetze $KCl + H_2O = HCl + KOH$. Da HCl-Dampf ohne Einfluß ist, würde die Bedeutungslosigkeit des Anions so erklärt sein, indem man nach Zerfall des K | OH stets dasselbe Anion OH haben würde.

Von Wilson[6]) wurde die Geschwindigkeit der Gasionen in der leitenden Flamme bestimmt bei 2000° und einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm für alle Anionen zu 1000 cm/sec, für die Kationen zu 62 cm/sec. Marx[7]) fand für die Anionen 800—2000 cm/sec, für die Kationen 200 cm/sec. Moreau[8]) gibt Werte von etwa 1850 cm/sec für die Anionen. Wenn nach der Annahme von Arrhenius das Anion stets das Hydroxyl-Ion wäre, so müßte unter den gegebenen Umständen seine Geschwindigkeit etwa 40 cm/sec betragen. Es ist wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit durch Elektronenstrahlung der Metallelektroden zustande kommt, daß die negativen Elektronen frei bleiben und daher mit bedeutend geringerer Reibung wandern als die positiven, die entweder schon an Metallatome bei der Abstoßung durch die Elektrode gebunden sind oder sich sofort an Gasmoleküle oder Salzmoleküle anlagern. Daß die Wanderungsgeschwindigkeit der negativen Anionen von der Natur des Salzdampfes unabhängig ist, wird so verständlich, ebenso die Abhängigkeit von derjenigen der positiven Gasionen.[9])

78. **Bildung von Gasionen durch chemische Prozesse.**

Bei manchen Oxydationsprozessen, z. B. der langsamen Oxydierung des Phosphors an der Luft wird die umgebende Luft ionisiert[10]), Ozon wird gebildet, und Lumineszenzerscheinungen treten ein. Nach der von Engler[11]) und seinen Schülern vertretenen Anschauung werden bei der Phosphoroxydation zunächst nur ganze $O = O$-Moleküle angelagert,

---

[1]) Arrhenius, Phys. Z. 2 81, 97. — [2]) Schuster, Nature **57** 17 **59** 350; Schuster u. Hemsalech, Phil. Trans. **193** 189; Mitkiewitsch, Journ. Russ. phys. Ges. **35** 675; Stark, Drud. Ann. **12** 673; Brunner, ebd. **15** 551. — [3]) Hascheck, Wied. Ann. **68** 750, Drud. Ann. **3** 672; Violle, Compt. Rend. **115** 1273, schätzt die Temperatur uer Anode zu 3500°, die der Kathode zu 2700°. — [4]) Reich, Phys. Z. **7** 73. — [5]) Arrhenius, Wied. Ann. **42** 18; ebenso Smithells, Dawson u. Wilson, Phil. Trans. **192** 89. — [6]) Wilson, Phil. Trans. **192** 499. — [7]) Marx, Drud. Ann. **2** 768. — [8]) Moreau, Compt. Rend. **135** 898, **141** 1225, **142** 392. — [9]) Moreau, Ann. Chim. Phys. (7) **30** 5, Journ. de phys. (4) **2** 558; Weintraub, Phil. Mag. (6) **7** 95; Starke, Verh. Phys. Ges. **5** 364. — [10]) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **39** 321. — [11]) Engler u. Wild, Ber. Chem. Ges. **30** 1671; auch Bach, Compt. Rend. **124** 951.

nachdem deren innere Doppelbindung gelockert ist resp. die betreffenden Elektronen abgespalten sind, unter Bildung von Superoxyden (vgl. Nr. 62). Letztere geben dann später ein Atom Sauerstoff ab, das sich an andere O = O-Moleküle anlagert und dadurch zur Bildung einer dem Phosphoroxyd äquivalenten Menge Ozon Anlaß gibt.[1]) Beim darauffolgenden allmählichen Zerfall des Ozons werden wiederum O-Atome gebildet, die kurze Zeit frei bleiben, ehe sie sich zu O = O-Molekülen vereinigen, und in der Zwischenzeit ihre Valenzen mit Elektronen sättigen.[2]) Die bei den verschiedenen Stadien der Umsetzung abgestoßenen Elektronen geben zur Bildung von Gasionen Anlaß, die inneren Schwingungen der Moleküle beim Eintritt in das neue chemische Gleichgewicht zur Emission von Lichtwellen. Daß Ozon beim Zerfall leuchtet, ist auch unter andern Umständen mehrfach beobachtet worden.[3]) Wird die Bildung von Ozon durch die Anwesenheit von Terpentinöl, Jodkaliumlösung usw. verhindert, so findet auch kein Leuchten und keine Bildung von Gasionen statt.[4]) Diese für die Grundanschauungen der chemischen Reaktionen äußerst wichtige Frage der Phosphoroxydation kann jedoch noch keineswegs als aufgeklärt gelten, vor allem ist noch nicht viel darüber bekannt, in welcher Weise die zum Vorgang nötige Anwesenheit von Wasser dabei eine Rolle spielt.[5])

Auch bei der Wasserverdunstung sowie beim Durchleiten von Luft durch Wasser[6]) werden Gasionen gebildet, ebenso wenn Wasser zerstäubt wird.[7]) Beim Durchleiten von Luft durch Alkohol und Äther wird keine elektrische Ladung derselben beobachtet. Die Luft muß einen elektrisch neutralen Stoff enthalten, bei dessen Zerfall erst Gasionen entstehen, denn sie ist elektrisch geladen auch nach dem Durchgang von Filtern, welche die Gasionen zurückhalten. Zweifellos entsteht also zunächst Wasserstoffsuperoxyd, das ähnlich wie das Ozon bei seiner Zersetzung O-Atome abspaltet und in analoger Weise zur Bildung freier Elektronen und Gasionen Anlaß gibt.

Die Erzeugung von Gasionen in der Luft durch Wasserverdunstung und wohl auch durch die Sonnenstrahlung[8]) spielt bei der Gewitterbildung eine große Rolle. Bei der Expansion der Luft wird bekanntlich der Wasserdampf zu Tröpfchen kondensiert, wobei die Gasionen als Kerne dienen.[9]) Da die negativen Gasionen hierbei wirksamer sind als die positiv geladenen, vielleicht weil sie bei der schnelleren Bewegung mit mehr Wassertröpfchen zusammentreffen, so bilden sie größere Komplexe und sinken durch die Schwerkraft nach unten. Es entsteht so ein elektrostatisches Feld, das zu Blitzen Anlaß gibt. Die Energie der Blitzschläge wird auf diese Weise durch die Gravitation geliefert, nachdem zuerst die Sonnenwärme bei der Wasserverdunstung Arbeit gegen diese geleistet hatte.

6. Kapitel.

Radioaktivität.

79. **Quellen der radioaktiven Strahlungen.** Nachdem schon früher von Henry[10]) beobachtet war, daß Zinksulfid auch bei völligem Lichtabschluß auf eine photographische Platte einwirkt, fand Becquerel[11]) dieselbe Tatsache in höherem Maße bei den Uransalzen. Er dachte zunächst an eine Wirkung von Phosphoreszenzstrahlungen, stellte jedoch bald darauf fest, daß hier eine

[1]) Ewan, Z. phys. Chem. **16** 342; van t'Hoff, ebd. **16** 411; Jorissen, ebd. **22** 54. — [2]) Der bei der Elektrolyse entstehende, zunächst einatomige Sauerstoff ist nach der Beobachtung von Townsend, Phil. Mag. (5) **45** 125, positiv elektrisch geladen; vgl. auch Wien. Drud. Ann. **9** 661. — [3]) Schuller, Wied. Ann. **5** 666; Becquerel, Ann. chim. phys. (3) **55** 108; Otto, Compt. Rend. **123** 1005. — [4]) Centnerszwer, Z. phys. Chem. **26** 1. — [5]) Vgl. Elster u. Geitel, Phys. Z. **4** 457; Bloch, Compt. Rend. **135** 124; Harms, Phys. Z. **5** 93; Meyer u. Müller, Verh. Phys. Ges. **2** 332; Warburg, Drud. Ann. **13** 464; Richarz, Phys. Z. **6** 1. — [6]) Himstedt, Drud. Ann. **12** 107. — [7]) Lenard, Wied. Ann. **46** 584. — [8]) Elster u. Geitel, Phys. Z. **1** 245. — [9]) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **32** 1; R. v. Helmholtz u. Richarz, ebd. **40** 161; Lenard u. Wolff, ebd. **37** 443. — [10]) Henry, Compt. Rend. **122** 312. — [11]) Becquerel, ebd. **122** 420 ff.

ganz neue eigenartige Strahlung vorliegen muß, da auch solche Uransalze wirksam sind, die unter völligem Lichtabschluß umkristallisiert waren.[1])

Crookes[2]) und Soddy[3]) beobachteten darauf, daß die Fähigkeit der Uransalze, Becquerel-Strahlen zu emittieren, durch fraktionierte Kristallisation auf eine Fraktion konzentriert werden kann. Sie vermuteten daher, daß nicht Uran selbst, sondern eine Verunreinigung der Anlaß der Erscheinungen sei, zumal da sich manche Uranerze aktiver erwiesen als die reinen Salze des Uran. Bei einer daraufhin unternommenen Untersuchung zahlreicher Uranerze wurde das Ehepaar Curie[4]) auf die äußerst starke Aktivität verschiedener Pechblenden aufmerksam und konnte bald in denselben ein neues Element, das Radium, nachweisen[5]), das sich als eigentlicher Träger der Emission erwies und von dem stets neben ihm vorkommenden Barium durch die verschiedene Löslichkeit der Chloride mehr oder weniger befreit werden konnte. Später fanden die Curies[6]) noch ein zweites radioaktives Element in den Pechblenden von etwas verschiedenem Emissionsvermögen, das Polonium. Daß das Uran selbst nicht radioaktiv ist, wurde nachdem von Becquerel[7]) ausdrücklich erwiesen, da man ihm alle Aktivität durch gegenwärtiges $BaSO_4$ entziehen kann.

Das Radium hat seither mit Sicherheit als ein neues Element in der Gruppe der Erdalkalien charakterisiert werden können, wenn es völlig rein auch noch nicht dargestellt worden ist. Coehn[8]) gelang es nur ein sehr verdünntes Radiumamalgam elektrolytisch zu erhalten. Die Salze des Radium sind denen des Barium isomorph[9]), auch sein Spektrum schließt sich denen der Erdalkalimetalle an.[10]) Das Atomgewicht wurde aus chemischen Beziehungen von Curie[11]) zu 225 bestimmt, auch die Abstände der Spektrallinien deuten auf diesen Wert hin (vgl. Nr. 60), sowie endlich die von Kohlrausch und Hennig[12]) gemessene Leitfähigkeit der Radiumsalze.

Ähnliche Verhältnisse wie beim Uran entdeckte G. C. Schmidt[13]) kurz darauf beim Thorium. Rutherford und Soddy[14]) konnten auch hier nachweisen (durch Fraktionieren), daß vermutlich nicht Thorium selbst, sondern ein Begleiter oder Produkt desselben radioaktiv ist.

Das von Debierne[15]) aufgefundene Aktinium ist vielleicht mit Thorium identisch, worauf besonders das Atomgewicht 63 hinweist[16]), das in Anbetracht seiner Unsicherheit dem des Thorium auffallend nahe kommt.

Das radioaktive Blei[17]) scheint seine Aktivität nur einer Verunreinigung zu verdanken, welche die dunkelblaue Fluoreszenz des gewöhnlichen $PbSO_4$ in eine hellblaue verwandelt (vgl. Nr. 63). Vielleicht ist Polonium der fragliche Begleiter.[18])

---

[1]) Dieser Beweis ist freilich nicht bindend, da auch dann immer noch Lichtemission bei einer nachträglichen Umlagerung möglich ist (vgl. Nr. 63). — [2]) Crookes, Proc. Roy. Soc. **66** 405. — [3]) Soddy, Chem. Soc. Journ. **81/82** 860. — [4]) Curie, Rapp. Congr. de Physique III 79. — [5]) Curie u. Bémont, Compt. Rend. **127** 1215. — [6]) Curie, Compt. Rend. **127** 175. — [7]) Becquerel, Compt. Rend. **131** 137. — [8]) Coehn, Ber. Chem. Ges. **37** 811. — [9]) Runge u. Precht, Phys. Z. **4** 285. — [10]) Dieselben, ebd. **4** 14. 428; Demarçay, Compt. Rend. **131** 258. — [11]) Curie, Compt. Rend. **135** 161. — [12]) Kohlrausch u. Hennig, Drud. Ann. **20** 96. — [13]) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **65** 141. [14]) Rutherford u. Soddy, Journ. Chem. Soc. **81** 321. — [15]) Debierne, Compt. Rend. **129** 593, **130** 906, **138** 411. — [16]) Hofmann u. Zerban, Ber. Chem. Ges. **36** 3093. — [17]) Hofmann, Korn u. Strauß, Ber. Chem. Ges. **33** 1665. 3126, **34** 8. 907. 3033. — [18]) Debierne, Compt. Rend. **139** 281; vgl. dazu Hofmann, Drud. Ann. **15** 615.

Auch in radioaktivem Wismut[1]) und im Radiotellur[2]) dürfte Polonium die Aktivität verursachen.

Ein radioaktives Lanthan beschreibt Giesel[3]) (Aktinium?).

Auch das Ozon kann unter die radioaktiven Substanzen gerechnet werden. Richarz und Schenck[4]) wollten sogar in der ersten Zeit der Radiumforschung alle Erscheinungen der Radioaktivität auf eine primäre Bildung von Ozon zurückführen. In der Tat ist die Analogie im Verhalten des Ozons groß mit den radioaktiven Elementen. Es ionisiert die Luft, kondensiert den Dampfstrahl, zeigt die Erscheinung der induzierten Aktivität, indem es auf Pt-Blech niedergeschlagen werden kann und dieses aktiv macht, es wirkt im Dunkeln auf die photographische Platte ein, löst die Fluoreszenz von Sidot-Blende usw. aus, es zerfällt unter Wärmeentwicklung und Abgabe von Gas und Elektronen ganz wie Radium im stärkeren Maße.[5])

In analoger Weise hat das Wasserstoffsuperoxyd Eigenschaften, die an die radioaktiven Erscheinungen erinnern. Es sendet photographisch wirksame Strahlen aus, die dünne Metallfolie durchdringen[6]), kondensiert den Dampfstrahl usw.

Daß das Ammonium im Ammoniumamalgam unter Abgabe freier Elektronen zerfällt, wurde von Coehn[7]) nachgewiesen. Vermutlich geht hier die Reaktion vor sich: $NH_4 = NH_3 + H$ und daneben ein Übergang des NH_4 in das positiv geladene NH_4-Ion, wobei nach Spaltung eines Neutron ein frei gewordenes negatives Elektron abgestrahlt wird.

Die Radioaktivität ist eine in der Natur ganz außerordentlich weit verbreitete Eigenschaft, die fast allen Mineralien und Quellen eigentümlich ist. Wenn die Radioaktivität von Urankaliumsulfat = 100 gesetzt wird, so beträgt dieselbe im Fangoschlamm 0,9, in gewöhnlicher Ackererde aber immerhin auch 0,3.[8]) Die Bemühungen, den Heilquellen eine Sonderstellung durch ihre Radioaktivität zu verleihen, kann man wohl als gescheitert betrachten, da z. B. Henrich[9]) fand, daß die Wasserleitung in Wiesbaden radioaktiver war als alle Heilquellen dieses Badeortes. Ähnliches fanden auch Schmidt[10]) und Thomson.[11])

Großes Aufsehen erregte zunächst die Entdeckung der sogenannten n- und n_1-Strahlen durch Blondlot[12]), welche ganz sonderbare Eigenschaften besitzen sollen. Sie werden emittiert bei der Kontraktion von Muskeln und Nerven[13]), von Pflanzen, Tieren usw. Ein Ziegelstein sendet in normaler Richtung n-Strahlen, schräg aber n_1-Strahlen aus[14]), Chromalaun beim Auflösen in kaltem Wasser n-, in warmem Wasser n_1-Strahlen.[15]) Wird Zinksulfatlösung zu Kaliumhydratlösung gegeben, erhält man n_1-Strahlen, umgekehrt n-Strahlen. Die Metalle sind für beide Strahlenarten durchlässig, können aber durch narkotische Mittel betäubt werden (Chloroform, Alkohol), so daß sie undurchlässig werden. J. Mayer[16]) hat eine wägbare Emanation, die in der Richtung der ballistischen Kurve[17]) ausgestrahlt wird und in Flaschen aufgefangen und aufbewahrt werden kann, festgestellt bei folgenden Körpern: einer Feile, einem Rohr mit komprimierter Luft, einem Geldstück, einem Stück Calciumsulfid, einer Auerlampe, einem Frosch und grünen Pflanzenteilen. Die Geschwindigkeit der Strahlen ist von Bichat[18]) zu 100 cm/sec ermittelt, die Wellenlänge (?) zu etwa 0,01 μ.[19])

Trotzdem die n-Strahlung von den Entdeckern so genau durchforscht ist, hat von

---

[1]) Marckwald, Ber. Chem. Ges. **35** 2285; Curie, Compt. Rend. **127** 175. — [2]) Marckwald, Ber. Chem. Ges. **35** 4239, **36** 2662; Curie, Compt. Rend. **142** 273. — [3]) Giesel, ebd. **35** 3608, **36** 342. — [4]) Richarz u. Schenck, Berl. Ak. Ber. **1903** 1102, **1904** 490. — [5]) Graetz, Phys. Z. **4** 271, **5** 688, Verh. Phys. Ges. **3** 78; Dony-Henault, Bull. Soc. Chim. Belg. **17** 365. — [6]) Precht u. Otsuki, Phys. Z. **5** 698, Verh. Phys. Ges. **3** 53. Hierdurch ist erwiesen, daß es sich nicht um eine chemische Wirkung verdampfenden Superoxyds handeln kann. — [7]) Coehn, Z. f. Elektroch. **12** 609, Z. anorg. Chem. **25** 430, **38** 609. — [8]) Elster u. Geitel, Phys. Z. **5** 11. — [9]) Henrich, Z. angew. Chem. **17** 1757. — [10]) Schmidt, Phys. Z. **6** 34. — [11]) Thomson, Nature **1903** 90. — [12]) Blondlot, Compt. Rend. **136** 735. 1120. 1227, ebd. **138** 545. — [13]) Charpentier, ebd. **137** 1049, **138** 45. — [14]) J. Becquerel, ebd. **138** 1332. — [15]) Colson, ebd. **138** 1098. — [16]) J. Meyer, Compt. Rend. **138** 1491, **139** 320. — [17]) Blondlot, ebd. **138** 1473. — [18]) Bichat, **138** 414. — [19]) Blondlot, **138** 125.

andern Beobachtern auch nicht ein einziger die Strahlung wiederfinden können.[1]) Wahrscheinlich beruhen die Beobachtungen von Blondlot usw. auf subjektiven Täuschungen.[2])

80. **Zerfall der radioaktiven Atome.** Wie bereits erwähnt wurde, ist das Uran selbst nicht als Träger der Radioaktivität anzusehen, sondern das stets neben ihm verhandene Radium. Da das Verhältnis beider Elemente in allen Mineralien ein nahezu konstantes ist (1:2630000)[3]), so liegt die Annahme nahe, daß das Radium direkt (oder durch Zwischenstufen, vielleicht Aktinium) aus dem Uran im Laufe der Zeit gebildet wird.

Das Radiumatom spaltet dann weiter je ein Atom einer gasförmigen Emanation ab, die nicht aus Helium besteht, aber in solches übergeht, und sendet drei Arten von Strahlungen aus. Zunächst werden negative Elektronen abgestoßen (β-Strahlen), dann positiv geladene Atome (α-Strahlen) etwa von der doppelten Größe des H-Atoms, wobei noch eine große Menge Wärme frei wird. Die dritte Strahlenart (γ-Strahlen) ist eine den Röntgenstrahlen ähnliche nichtmaterielle elektromagnetische Wellenbewegung.

Die negativen Elektronen der β-Strahlen haben ein großes Durchdringungsvermögen, auch für Metalle, die α-Strahlen werden dagegen leicht zurückgehalten. Aus diesem Grunde können aus einem geschlossenen Gefäß negative Elektronen frei austreten, während das Radiumpräparat stark positiv geladen zurückbleibt und beim Öffnen zu elektrischen Entladungen Anlaß gibt.[4])

Der Zerfall des Urans zu Radium und die weitere Umwandlung des letzteren scheint in einer Reihe getrennter Vorgänge durch mehrere Zwischenstufen hindurch zu verlaufen. Über die Zahl derselben und ihre Abgrenzung gegeneinander sind die Meinungen freilich noch sehr verschieden.[5]) Es ist jedoch wahrscheinlich gemacht, daß aus Ra späterhin Polonium und schließlich als Endprodukt Blei oder Wismut entsteht.

Analoge Vorgänge wie beim Zerfall des Uran spielen sich beim Thorium ab, nur daß dieses selbst schon oder mindestens eine sehr bald erreichte erste Zersetzungsstufe das ThX-radioaktiv zu sein scheint. Die Thoriumumwandlung klingt sehr schnell ab (in etwa 1 Minute), während der Vorgang beim Radium erheblich längere Zeit in Anspruch nimmt, ehe die Hälfte umgewandelt ist.

81. **Die Emanationen.** Rutherford[6]) entdeckte zuerst beim Thorium die Tatsache, daß ein darüber hinstreichender Luftstrom ein Gas mit sich nimmt, das z. B. von Schwefelsäure nicht verändert wird, also nicht aus Thoriumdampf bestehen kann. Auch beim Radium und Aktinium fand man später diese Emanation eines Gases, die durch Erwärmung erheblich gesteigert wird.[7]) Späterhin tritt dann freilich eine Erschöpfung des emanierenden Materials ein. Ein gr Radium sendet pro Tag etwa 0,83 mm^3 Emanium aus.[8])

---

[1]) Zahn, Phys. Z. **4** 868; Lummer, Verh. Phys. Ges. **5** 416, Phys. Z. **5** 126. **674**; Salvioni, Atti R. Acc. (5) **13** I 610; Wood, Phys. Z. **5** 789; Chanoz u. Perrigot Compt. Rend. **140** 86; Gehrcke, Phys. Z. **6** 7. — [2]) Le Roux, Compt. Rend. **138** 1418; Rosenbach, Phys. Z. **6** 164. — [3]) Rutherford u. Boltwood, Am. Jour. Soc. (4) **20** 239, **22** 1; Mc. Coy, Ber. Chem. Ges. **37** 2641, gibt eine andere Verhältniszahl an: 1:300000. — [4]) Dorn, Phys. Z. **4** 507. — [5]) Rutherford, Proc. Roy. Soc. **73** 493, Phil. Trans. **204** 169, Phil. Mag. (5) **47** 109, (6) **5** 177; Gruner, Drud. Ann. **19** 169; Curie u. Danne, Compt. Rend. **138** 748; F. v. Lerch, Drud. Ann. **21** 345; Lodge, Nature **68** 128. — [6]) Rutherford, Phil. Mag. (5) **49** 1. 161. — [7]) Rutherford, Phys. Z. **2** 429. — [8]) Rutherford u. Soddy, Phil. Mag. (6) **5** 576, ebd. (6) **10** 163.

Die Emanation des Radiums hat als ein Gas vom Molekulargewicht 40—100 nach der Diffusionsgeschwindigkeit charakterisiert werden können.[1]) Makower[2]) findet 86—99. Ramsay[3]) gibt den etwas höheren Wert 160, jedenfalls aber ist das Molekulargewicht kleiner als 225, das Gas ist somit kein Radiumdampf. Der Kondensationspunkt der Radiumemanation liegt nach Himstedt[4]) bei — 147 bis 153°, nach Rutherford und Soddy[5]) bei — 153°.[6]) Für die Thoriumemanation fanden die letzteren — 120° für den einen und — 150° für einen andern Teil. Die Ra-Emanation löst sich in Wasser und in Petroleum, verteilt sich zwischen beiden im Verhältnis 1 : 20,5 und geht aus der Lösung in den Dampfraum über nach genau demselben Gesetz wie andre Gase.[7]) Die Lösungen werden durch die Emanation radioaktiv gemacht.[8]) Die Thoriumemanation ist durch ihre Löslichkeit in Palladium ausgezeichnet.[9])

Das Spektrum der Radiumemanation ist verschiedentlich untersucht worden[10]) und trägt ganz den Charakter der Spektra der einatomigen Luftgase, ist jedoch von dem des Heliums deutlich unterschieden.

Die Radiumemanation wandelt sich nach einiger Zeit in Helium, also ebenfalls ein einatomiges Gas, um, wie mit Sicherheit dadurch erwiesen wurde[11]), daß zugeschmolzene Glasröhren mit Emaniumgas nach einigen Tagen das vorher nicht beobachtete Heliumspektrum zeigten. Auf diese Weise erklärt es sich wohl, daß in allen radiumhaltigen Mineralen und Quellen Helium gefunden wird, das in den Mineralen im Zustand fester Lösungen vorhanden sein dürfte.[12])

Die Emanation ist zunächst bei ihrem Entstehen elektrisch neutral[13]), sie sendet dann negative Ektronen aus und bleibt mit positiver Ladung zurück, so daß sie von negativ geladenen Körpern angezogen wird. Auch im neutralen Zustand wird sie z. B. auf Metallen usw. niedergeschlagen, zerfällt dann dort und verleiht den Metallen so induzierte Radioaktivität.[14]) Letztere hält beim Thorium länger an (11 Stunden bis zur Abnahme auf die Hälfte) als beim Radium (28 Min. ebenso), so daß die Zeitdauer derselben als Unterscheidungsmerkmal für beide Emanationen dienen kann.

82. **Die α-Strahlen** bestehen aus materiellen, positiv geladenen Teilchen[15]) von etwa der doppelten Größe eines Wasserstoffatoms. Sie sind durch ein magnetisches Feld ablenkbar[16]), besitzen aber nur sehr geringes Durchdringungsvermögen. Sie verursachen Lumineszenzerscheinungen in der Luft und bringen Zinksulfid zu intensivem Leuchten, worauf Crookes[17]) eine Methode gründete, die α-Strahlung des Radium sichtbar zu machen (Spinthariskop).

Die Geschwindigkeit wurde von Des Coudres[18]) zu $1{,}65 \cdot 10^9$ cm, von Rutherford[19]) zu $2{,}6 \cdot 10^9$ cm, also etwa $^1/_{20}$ der Lichtgeschwindigkeit bestimmt, während Stark[20]) für die den α-Strahlen sehr ähnlichen Kanalstrahlen nur $^1/_{500}$ Lichtgeschwindigkeit fand (vgl. Nr. 73). Die α-Strahlen scheinen nicht einheitlich zu sein[21]) und aus Teilchen sehr verschiedener Geschwindigkeit zu bestehen, was sich vielleicht so erklärt, daß sie durch allmähliche Anlagerung von Gasmolekülen verzögert werden.[22])

---

[1]) Rutherford u. Brookes, Trans. Roy. Soc. Canada **7** 21. — [2]) Makower, Phil. Mag. **9** 56. — [3]) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **73** 346. — [4]) Himstedt, Drud. Ann. **13** 573. — [5]) Rutherford u. Soddy, Phil. Mag. (6) **5** 561. — [6]) Die Emanation besteht also auch nicht aus Ozon, da dessen Kondensationspunkt bei — 120° liegt. Schenk, Sitzb. Berl. Ak. **1904** 37. — [7]) v. Traubenberg, Phys. Z. **5** 130. — [8]) v. Lerch, Drud. Ann. **12** 745. — [9]) Curie u. Debierne, Compt. Rend. **133** 276. — [10]) Ramsay, Compt. Rend. **138** 1388; Hartmann, Phys. Z. **5** 570. — [11]) Ramsay u. Soddy, Proc. Roy. Soc. **72** 204, Z. phys. Chem. **47** 490; Indrikson, Phys. Z. **5** 214; Himstedt u. Meyer, Drud. Ann. **15** 184, **17** 1005. — [12]) Travers, Nature **71** 248. — [13]) Mc. Clelland, Phys. Z. **5** 588. — [14]) Rutherford, Phil. Mag. (5) **49** 161, (6) **5** 95. — [15]) Rutherford, Phil. Mag. (6) **5** 177; Strutt, Phil. Trans. **196** 525. — [16]) Becquerel, Compt. Rend. **129** 997, ebd. **136** 199. 431. — [17]) Crookes, Proc. Roy. Soc. **71** 405. — [18]) Des Coudres, Phys. Z. **4** 484. — [19]) Rutherford, Phys. Z. **4** 234, Phil. Mag. **10** 163, **12** 348. — [20]) Stark, Phys. Z. **6** 892. [21]) Bragg, Phil. Mag. **8** 719. 726. — [22]) Becquerel, Compt. Rend. **141** 485.

Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ fanden Des Coudres und Rutherford zu 6500—5000 elektromagnetischen Einheiten. Die Masse der Teilchen verhält sich also zur Masse des H-Atoms wie $\frac{10\,000}{6000} = 1,7 : 1$. Am wahrscheinlichsten ist es, daß die α-Teilchen aus Heliumatomen bestehen (He = 4), die zwei positive Elektronen tragen.

83. **Die β-Strahlen** bestehen aus negativen Elektronen, sind infolgedessen durch elektrostatische[1]) und magnetische[2]) Felder ablenkbar. Sie besitzen ein erhebliches Durchdringungsvermögen und sind in allen Eigenschaften mit den Kathodenstrahlen identisch.

Die Geschwindigkeit bestimmte Curie[3]) zu $2,4—2,8 . 10^{10}$, Becquerel[4]) zu $1,6 . 10^{10}$, Rutherford[5]) zu $1—3 . 10^{10}$, also nahezu gleich der Lichtgeschwindigkeit und etwas größer als die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.

Das Verhältnis $\frac{e}{m}$ ist auch hier mit der Geschwindigkeit veränderlich. Kaufmann[6]) fand folgende Werte:

$$v = 2,83 . 10^{10} \qquad \frac{e}{m} = 1,31 . 10^{7}$$

$$v = 2,36 . 10^{10} \qquad \frac{e}{m} = 0,63 . 10^{7}$$

Die Masse würde danach $^1/_{1310}$ bis $^1/_{630}$ der Masse eines H-Atoms betragen. Für die Kathodenstrahlen hatten wir bei $v = 1,5 . 10_1{}^0$ die Masse gefunden zu 1/2000 H-Atom, was sich den Werten von Kaufmann für die β-Strahlen gut anschließt mit Rücksicht darauf, daß die scheinbare Masse der Elektronen mit steigender Geschwindigkeit zunimmt.

Durch die β-Strahlen wird die Leitfähigkeit des reinen Wassers erhöht[7]), während die Bestrahlung mit Lichtwellen ohne Einfluß ist. Kohlrausch glaubt den Grund in einer beschleunigten Auflösung des Glases suchen zu sollen, vielleicht ist aber auch die Bildung von Zersetzungsprodukten des Wassers die Ursache.

84. **Die γ-Strahlen** sind den Röntgenstrahlen nahe verwandt und entstehen beim Anprall der β-Strahlung an Moleküle der Umgebung. Strutt[8]) und Paschen[9]) hielten sie zunächst für Kathodenstrahlen von großer Geschwindigkeit, haben diese Ansicht jedoch nachträglich aufgegeben. Da sie keine negative Ladung tragen, sind sie nicht ablenkbar[10]), haben aber erhebliche photo-chemische Wirkungen[11]), wie die Röntgenstrahlen ebenfalls. Für die erwähnte Annahme über ihre Entstehung spricht wohl die Tatsache, daß die Stärke der γ-Strahlung stets porportional ist der Menge der β-Strahlen, und daß beide zusammen beim Polonium fehlen.

85. **Die Energie der Radium-Strahlungen.** Trotzdem die Radiumstrahlungen teilweise eine Emanation materieller Teilchen darstellen, konnte kein merklicher Gewichtsverlust der Radiumsalze nachgewiesen werden.[12]) Runge und Precht[13]) berechnen, daß 1 gr Radium im Jahre weniger als 0,5 mg verlieren würde. Die Emanation beträgt pro Tag 0,8 mm³, also wenn wir das Molekulargewicht = 40 setzen (vgl. Nr. 81), im Jahre etwa 0,5 mg. Dies würde in 2000 Jahren ein gr ausmachen, und dann wäre also das Radium vollständig zersetzt.

---

1) Becquerel, Compt. Rend. **130** 647. 819. 1583, **131** 137. — 2) Giesel, Wied. Ann. **69** 834. — 3) Curie, Compt. Rend. **130** 647. 819. — 4) Becquerel, ebd. **130** 809. — 5) Rutherford, Arch. sc. phys. Genève **19** 31. — 6) Kaufmann, Gött. Nachr. **1901** 143. — 7) Kohlrausch, Drud. Ann. **20** 87, Verh. Phys. Ges. **5** 261. — 8) Strutt, Chem. News. **88** 101. — 9) Paschen, Drud. Ann. **14** 164. 383, Phys. Z. **5** 563. — 10) Thomson, Proc. Cambr. Soc. **13** 121; Eve, Phil. Mag. (6) 8 669. — 11) Berthelot, Compt. Rend. **133** 659; Bellini u. Naccari, Gazz. chim. **35** II 57. — 12) Heydweiller, Phys. Z. **4** 81: Dorn, Phys. Z. **4** 530. — 13) Runge u. Precht, Verh. Phys. Ges. **6** 101.

Der Zerfall des Radium ist von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, wie zuerst Curie und Laborde[1]) bemerkten. Der Betrag der von 1 gr Radium in der Stunde abgegebenen Wärme wurde bestimmt von Rutherford und Barnes[2]) zu 100 cal, von Runge und Precht[3]) zu 105 cal, von Angström[4]) zu 117 cal, von Paschen[5]) zu 98,5 cal, Precht[6]) zu 122 bis 134 cal. Nehmen wir also rund 100 cal als Betrag der Wärme an, so sind dies 42,6 mkg in der Stunde, oder die Wärmeabgabe eines gr Radium kommt der dauernden Arbeitsleistung von 0,17 Pferdekräften gleich, freilich nur so lange, bis das Radium gänzlich umgewandelt ist, und infolge der fortschreitenden Verminderung unzersetzten Materials in stetig kleiner werdendem Betrage. Immerhin würde die von unzersetztem Radium abgegebene Energie genügen, um das Radium in der Sekunde 12 m hochzuheben.

Zu dieser Wärmeentwicklung kommt noch hinzu die in der α- und β-Strahlung enthaltene Energie. Die Teilchen der β-Strahlung haben die Masse von etwa $^1/_{1000}$ H-Atom, also das Gewicht von rund 10^{-27} gr. Die Geschwindigkeit ist etwa $2,5\ 10^{10}$ cm, mithin die kinetische Energie jedes Teilchens $\frac{m}{2} v^2 = 31,5 \,.\, 10^{-8}$ erg. Die von 1 gr Radium in der Sekunde abgestrahlte elektrische Ladung beträgt nach Wien[7]) 0,015 elektrostatische Einheiten, und da jedes Elektron $3 \,.\, 10^{-10}$ solcher Einheiten mit sich führt (vgl. Nr. 70), so würde die Radiumstrahlung aus $5 \,.\, 10^7$ Elektronen in der Sekunde bestehen. Die kinetische Energie derselben ist dann in Verbindung mit obiger Zahl = 15,6 erg. in der Sekunde.

Für die Teilchen der α-Strahlung berechnen wir in gleicher Weise die kinetische Energie zu $\frac{1}{2} \,.\, 1,6 \,.\, 10^{-24} \,.\, (2 \,.\, 10^9)^2 = 3,2\ 10^{-6}$ erg. Die Anzahl derselben muß der Zahl der negativen Elektronen gleich sein, da sonst das Radium bald ungeheure Beträge freier Ladung annnehmen müßte. Wir erhalten also in der Sekunde die kinetische Energie der α-Strahlung = 160 erg.

Die α- und β-Strahlung entsprechen sonach einer Energieabgabe von 176 erg in der Sekunde, oder 0,015 cal in der Stunde, was gegen die Abgabe von Wärmeenergie vollständig verschwindet.

Die gesamte von 1 gr Radium im Laufe der Zeit abgegebene Wärmemenge kann folgendermaßen auf Grundlage der obigen Zahlen berechnet werden. Da 1 gr Wasserstoff 10^{24} Atome enthält, so enthält 1 gr Radium (Atomgew. 225) $4,5 \,.\, 10^{21}$ Atome. Da in der Sekunde (anfangs) $5 \,.\, 10^7$ zersetzt werden und hierbei $^{100}/_{3600}$ cal frei werden, so würde die Zersetzung aller Atome die Wärmemenge $2,5 \,.\, 10^{12}$ cal liefern[8]), was der Arbeitsleistung von rund $1 \,.\, 10^{12}$ kgm entspräche.[9])

In der Sekunde zerfallen $5 \,.\, 10^7$ Ra-Atome, d. h. 1 von je 10^{14} Atomen. Berechnet man hieraus die Zeitdauer bis zum völligen Zerfall, so erhält man etwa 2—3000 Jahre (vgl. oben).

---

[1]) Curie u. Laborde, Compt. Rend. **136** 673. — [2]) Rutherford u. Barnes, Phil. Mag. (6) **7** 202. — [3]) Runge u. Precht, Sitzb. Berl. Ak. **1903** 783, Verh. Phys. Ges. **6** 101. — [4]) Angström, Phys. Z. **6** 685. — [5]) Paschen, Phys. Z. **5** 563. — [6]) Precht, Drup. Ann. **21** 595. — [7]) Wien, Phys. Z. **4** 624. — [8]) Ramsay u. Soddy, Proc. Roy. Soc. **73** 346, finden 10^9 große, also 10^{12} kleine Calorien. — [9]) Vgl. hierzu eine Berechnung der inneren Molekularenergie v. Helmholtz, Wiss. Abh. III 97; Lord Kelvin, Phil. Mag. (6) 7 220, glaubt die Zufuhr äußerer Energie durch Ätherschwingungen zu Hilfe nehmen zu sollen.

III. Abschnitt. **Die Aggregatzustände der Materie.**

1. Kapitel.

Verdünnte Gase.

86. Zustandsgleichung der verdünnten Gase.

In den verdünnten Gasen, d. h. solchen, die sich etwa unter gleichen Bedingungen befinden, wie die atmosphärische Luft, sind die einzelnen Moleküle durch Abstände von etwa dem zehnfachen Betrage ihres Durchmessers getrennt. Sie bewegen sich mit Geschwindigkeiten von mehreren Hunderten von Metern durcheinander (vgl. Nr. 100) und legen dabei durchschnittlich Wege von etwa der 1000fachen Länge ihres Durchmessers zurück, ehe sie durch Zusammenprall mit andern Molekülen ihre Richtung verändern. Die Zusammenstöße erfolgen außerordentlich häufig, für jedes Molekül etwa 5000 Millionen mal in der Sekunde.

Die Dichte der verdünnten Gase ist sehr gering. Für die Luft z. B. bei 0° und 760 mm Druck = 0,00129349.[1]) Demnach besitzt ein Liter Luft das Gewicht von 1,3 gr, ein Kubikmeter Luft von 1,3 kg. Der Mensch nimmt in der Minute in 18 Atemzügen je 500 ccm, also etwa 9 Liter Luft auf, was pro Tag einen Verbrauch von zirka 17 kg Luft ergibt.

Von Boyle[2]) wurde 1662 und wenig später von Mariotte[3]) 1679 experimentell die Beziehung aufgefunden, daß das Volumen einer Gasmenge dem darauf lastenden Drucke umgekehrt proportional, d. h. also das Produkt vp konstant ist.

Gay-Lussac[4]) zeigte dann später (1811), daß die Ausdehnung der Gase mit steigender Temperatur gleichmäßig erfolgt, und zwar pro Grad um 0,00375 des Volumens bei 0° C.

Durch zahlreiche Untersuchungen, besonders von Magnus[5]), Regnault[6]) und Jacquerod und Perrot[7]), sind jetzt für die Ausdehnungskoeffizienten der Gase etwas andere Werte sicher ermittelt, z. B. für

H_2	0,003661
O_2	0,003665
CO	0,003664
CO_2	0,003676
SO_2	0,003903
Luft	0,003670

Im Durchschnitt beträgt die Volumvermehrung also pro Grad $^1/_{273}$ des Volumens bei 0°.[8]) Extrapoliert man auf sehr tiefe Temperaturen, so kommt man zu dem Resultat, daß bei — 273,05°[9]) das Volumen der Gase gleich 0 werden muß, daß eine tiefere Abkühlung also nicht denkbar ist. Man bezeichnet daher diese Temperatur als den absoluten Nullpunkt der Temperatur (vgl. Nr. 15).

[1]) Rayleigh u. Crafts, Compt. Rend. **106** 1662. — [2]) Boyle, Nova experimenta physico-mechanica de vi aeris elastica. London 1662. — [3]) Mariotte, De la nature de l'air. 1679. — [4]) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. (1) **80** 118, Gilb. Ann. **12** 257. — [5]) Magnus, Pogg. Ann. **55** 1. — [6]) Regnault, Pogg. Ann. **57** 118. — [7]) Arch. scienc. phys. (4) **20** 506. — [8]) Die Ausdehnung bleibt gleichmäßig bis zu sehr hohen Temperaturen. V. Meyer u. Langer, Pyrochem. Unters. 1885. — [9]) Nernst, Z. f. El. **10** 629.

Da also das Gasvolumen proportional der absoluten Temperatur ist, $v = RT$, kann man das Gesetz von Boyle mit dem von Gay-Lussac in der Form vereinigen (Clapeyron)

$$pv = RT.$$

87. **Regel von Avogadro.** Diese aus den Grundtatsachen über die chemischen Reaktionen der Gase sich leicht ergebende, aber immerhin rein hypothetische Regel sagt aus, daß in gleichen Volumina verschiedener Gase bei gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist. Ein gr.mol, d. h. die dem Molekulargewicht entsprechende Anzahl Gramme jedes beliebigen Gases, also 2 gr H_2, 32 gr O_2 usw., muß danach stets denselben Raum einnehmen.

Für die sogenannten permanenten, d. h. schwer kondensierbaren Gase trifft dies mit großer Genauigkeit zu. Bei 0° und 760 mm Druck sind die Volumina eines gr.mol die folgenden:

H_2	22,43	Liter	Mittel 22,412 Liter.[1]
O_2	22,39	„	
N_2	22,45[2])	„	
NO	22,37	„	

Für andere Gase findet man etwas abweichende (kleinere) Werte. So z. B. für

Cl_2 bei 0° 22,02 Liter
Br_2 bei 0° 21,32 „

Der Grund liegt in der teilweise eingetretenen Polymerisation der Moleküle. Bei höheren Temperaturen zerfallen die Polymeren, und die Volumina entsprechen dann den normalen Werten.

Wenn von verschiedenen Gasen stets die einem gr.mol entsprechenden Mengen verglichen werden, so kann man die Clapeyronsche Formel schreiben (Horstmann)[3]):

$$pv = 22{,}412 \frac{T}{273} = 0{,}0821 \text{ T liter Atm.}$$

oder

$$= 1{,}98507 \text{ T gr cal}$$
$$= 0{,}83155 \text{ T } 10^8 \text{ erg}$$
$$= 84850 \text{ T cm gr}$$ [4])

wobei dann die Konstante R zu einer universell für alle Gase gültigen Zahl wird.

88. **Spezifische Wärmen der Gase.** Wenn 1 gr.mol eines Gases in ein Gefäß mit festen Wänden eingeschlossen wird und erwärmt werden soll, so muß demselben pro Grad Temperaturerhöhung eine Wärmemenge zugeführt werden, die als spezifische Molekularwärme Cv bei konstantem Volumen bezeichnet wird. Die direkte Messung dieses Wärmebetrages ist nur schwer möglich, weil die Wärmekapazität der Gasmenge für gewöhnlich gegenüber derjenigen des Gefäßes verschwindend klein ist.[5])

Wenn das Gas sich bei der Erwärmung ausdehnen kann, so wird dabei eine größere Wärmemenge zugeführt werden müssen, indem noch das Äquivalent pdv der Arbeitsleistung gegen den (konstant bleibenden) äußeren Druck p zu liefern ist. Die Volumvermehrung eines Gases von der Temperatur T beträgt pro Grad

[1]) Vgl. Nernst, Z. f. El. **9** 686, **12** 1. — [2]) Die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs ist 0,00125718, die des chemisch dargestellten 0,0012509. Diese Differenz erklärt sich durch den Gehalt des ersteren an Argon (1,18%). Ramsay, Chem. News **79** 18. — [3]) Horstmann, Ber. Chem. Ges. **14** 1243. — [4]) Berthelot, Z. f. El. **10** 621. — [5]) Für komprimierte Gase sind die Messungen eher möglich. Joly, Proc. Roy. Soc. **55** 390.

Temperaturzunahme $\frac{v}{T}$, da v der Temperatur proportional ist, die Arbeitsleistung also $p \cdot \frac{v}{T}$. Da aber $pv = RT$, so ergibt sich der Wert R für den fraglichen Energiebetrag, und zwar unabhängig von der Temperatur T. Wir haben somit für die spezifische Molekularwärme bei konstantem Druck $Cp = Cv + R$[1]).

Die experimentelle Bestimmung dieser Größe ist möglich, wenn eine auf bestimmte Temperatur vorgewärmte Gasmenge durch ein Schlangenrohr abströmend Wärme an ein dasselbe umgebendes Wasserquantum abgibt.[2])

Aus den so für Cp ermittelten Werten kann Cv ohne weiteres durch Subtraktion des Betrages R = 1,985 gr.cal erhalten werden. Man findet so Cv bei T = 273 (0° C) für

H_2	4,82 cal	N_2O	7,95 cal
N_2	4,83 „	NO	4,95 „
O_2	4,96 „	CO	4,86 „
Cl_2	6,58 „	$C_4H_{10}O$	33,50 „
Br_2	6,88 „	C_6H_6	27,28 „
H_2O	6,65 „	C_2H_5OH	18,86 „

Von Nernst[3]) ist kürzlich eine Formel angegeben für die Molekularwärme eines n-atomigen Gases bei T = 0

$$Cv = n \,.\, 1{,}5 + 1{,}5 \text{ cal}$$

Für einatomige Gase erhält man so: Cv = 3, was den Tatsachen entspricht (Hg, Ar, He) (vgl. Nr. 103).

Für zweiatomige Gase wird: Cv = 4,5 (vgl. Nr. 90).

Für dreiatomige Gase wird: Cv = 6,0 usw.

89. **Das Verhältnis der spezifischen Wärmen für Gase.** Das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{Cp}{Cv} = k$ kann auf mehrere Weisen unabhängig von diesen Größen selbst bestimmt werden.

1. Methode von Clément und Desormes.[4]) Wird ein gr.mol Gas unter einem Drucke p_1, der um ein geringes größer ist als der Außendruck p, in ein Glasgefäß v eingeschlossen, das durch einen Glashahn abgesperrt ist, und läßt man durch kurzes Öffnen des letzteren einen Druckausgleich eintreten, so findet infolge der Dilatation des Gases eine Abkühlung desselben um t° statt. Durch Wärmeaufnahme von außen wird die Anfangstemperatur wiederhergestellt, und der Druck des eingeschlossenen Gases steigt dabei auf p_2, was durch ein angeschlossenes Manometer ermittelt wird.

Der Verlust des Gases an Volumenergie bei der Dilatation beträgt also $v\,(p_1 - p_2)$, die nachher wiederaufgenommene Wärmemenge Cv . t. Wir haben nun aus den Beziehungen: $vp = R\,(T - t)$ und $vp_2 = RT$, $t = T\,\frac{p_2 - p}{p_2}$ oder $= \frac{v}{R}\,(p_2 - p)$. Da nun sein muß $v\,(p_1 - p_2) = Cv \,.\, t$ und da $Cp - Cv = R$, so wird schließlich $\frac{Cp}{Cv} = \frac{p_1 - p}{p^1 - p_2}$.

Nach dieser Methode sind zahlreiche Messungen später ausgeführt von Lummer und Pringsheim[5]), sowie von Manœuvrier und Fournier.[6])

2. In die Laplacesche Formel[7]) für die Schallgeschwindigkeit tritt auch das Verhältnis k der spezifischen Wärmen für das betreffende gasförmige Medium ein, so daß aus den gemessenen Schallgeschwindigkeiten diese Größe abgeleitet werden kann. Anstatt der Schallgeschwindigkeit kann auch die Wellenlänge für bestimmte Tonhöhen gemessen werden.

---

[1]) Diese Beziehung gilt streng nur für sehr verdünnte Gase, da sie die Arbeitsleistung gegen die Molekularattraktion nicht berücksichtigt. — [2]) Regnault, Mem. de l'Inst. de France **26** 1; Wiedemann, Pogg. Ann. 157 und Wied. Ann. **2** 195; Lussana, Nuov. Cim. (3) **36** 5 ff. — [3]) Nernst, Gött. Nachr. **1906** 1. — [4]) Clément u. Desormes, Journ. de phys. **89** 333. — [5]) Lummer u. Pringsheim, Wied. Ann. **64** 555. — [6]) Manœuvrier u. Fournier, Compt. Rend. **123** 228. — [7]) Laplace, Mécanique céleste V 223.

Verschiedene experimentelle Methoden hierzu sind von Dulong[1]), Kundt[2]) und Röntgen[3]), Wüllner[4]), Leduc[5]) und Webster Low[6]) angegeben und für die Ermittlung der k-Werte angewendet werden. Es wurde gefunden k für

Luft	1,392	Cl_2	1,323	C_2H_5OH	1,133
O_2	1,398	Br_2	1,336	$CHCl_3$	1,102
N_2	1,410	CO_2	1,299	$C_4H_{10}O$	1,024
H_2	1,408	N_2O	1,324		
CO	1,401	H_2O	1,274		
HCl	1,400				

Besonders interessant sind (vgl. Nr. 103) die k-Werte für die einatomigen Gase. Für Quecksilberdampf fanden Kundt und Warburg[7]), wenn ein neuerer Wert des k für Luft nach Manœuvrier eingesetzt wird (1,3925), k = 1.652. Für Argon fanden Rayleigh und Ramsay[8]) k = 1,626 — 1,586, Niemeyer[9]) k = 1,653.

Für die einatomigen Gase ist also k etwa 1,65, für die zweiatomigen 1,40 (für die Halogene 1,33), für die dreiatomigen 1,30 und für Gase mit höherer Atomzahl im Molekül noch kleiner bis 1,024. Kleiner als 1 kann der Quotient k seiner Bedeutung nach niemals werden.

90. **Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur.** Die spezifische Wärme der Gase für sehr hohe Temperaturen kann ermittelt werden aus der Erniedrigung des Explosionsdruckes, die sie als indifferente Beimengungen in einem explosiblen Gasgemisch verursachen, indem sie die Wärmekapazität des Gemisches vermehren und dadurch die Explosionstemperatur herabsetzen[10]). Le Chatelier[11]) faßte die Beobachtungen dahin zusammen, daß die Molekularwärme der Gase mit der absoluten Temperatur ansteigt gemäß der Formel: $Cp = 6{,}5 + \alpha T$, wo α folgende Werte besitzt:

H_2, N_2, O_2, CO	0,0010	$CHCl_3$	0,0305
CO_2	0,0084	$C_4H_{10}O$	0,0738.

Für T = O müssen danach die Cp für alle Gase zum Werte 6,5 konvergieren. In der Tat ergibt eine Extrapolierung der experimentell für gewöhnliche Temperaturen ermittelten Formeln durchweg Werte von 6,0—6,5 für zweiatomige Gase. Für drei- und mehratomige Gase werden allerdings höhere Zahlen gefunden, vgl. hierzu Nr. 88.

Die erwähnte zweigliedrige Formel gibt die Beobachtungen allerdings nur ungenau wieder. Besser wird dies erreicht durch dreigliedrige Ausdrücke, wie z. B. Mallard und Le Chatelier[12]) für CO_2 und Temperaturen in Celsiusgraden geben: $Cp = 8{,}285 + 0{,}01128\,t - 0{,}00000324\,t^2$ oder Holborn und Austin[13]): $Cp = 8{,}923 + 0{,}00609\,t - 0{,}00000220\,t^2$. Nach diesen Formeln erreicht die spezifische Wärme der Kohlensäure ein Maximum bei 1740° resp. 1384° C. Daß ein solches vorhanden ist, wird auch aus andern Gründen wahrscheinlich gemacht.[14])

91. **Arbeitsleistung bei isothermer Volumänderung der Gase.** Wird ein im Volumen v enthaltenes gr.mol Gas um den Betrag dv komprimiert, so ist von außen her gegen den Druck p des Gases die Arbeit p.dv zu leisten. Er-

---

[1]) Dulong, Pogg. Ann. **16** 438. — [2]) Kundt, ebd. **127** 497, **135** 337. 527. — [3]) Röntgen, ebd. **148** 580. — [4]) Wüllner, Wied. Ann. **4** 320. — [5]) Leduc, Compt. Rend. **127** 659. — [6]) Webster Low, Wied. Ann. **52** 641. — [7]) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **157** 353; früher schon Kekulé, Compt. Rend. **60** 174. — [8]) Rayleigh u. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **57** 265, **67** 329. — [9]) Niemeyer, Diss. Halle 1902. — [10]) Mallard u. Le Chatelier, Compt. Rend. **93** 962 ff.; Vieille, ebd. **96** 1358; Berthelot u. Vieille, ebd. **98** 545 ff. — [11]) Le Chatelier, Z. phys. Chem. **1** 456. — [12]) Mallard u. Le Chatelier, Compt. Rend. **93** 1014. — [13]) Holborn u. Austin, Sitzb. Berl. Ak. **1905** 175. — [14]) Neuere Messungen über die Änderung der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperatur sind z. B. ausgeführt noch von Langen, Z. Deutsch. Ing. **47** 637; Holborn u. Hennig, Drud. Ann. **19** 739; Lussana, Nuov. Cim. (5) **10** 192; Knoblauch u. Jakob, Phys. Z. **6** 801.

reicht die Volumverminderung einen endlichen Betrag (von v_1 auf v_2), wobei p verändert wird, so ist in diesen Grenzen über den Ausdruck p.dv zu integrieren und p als Funktion von v einzuführen. Wir erhalten für den Betrag der Arbeit:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p \,.\, dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v} dv = RT \log nat \frac{v_1}{v_2}.$$

Voraussetzung ist dabei, daß der Vorgang **isotherm** verläuft, d. h. daß die durch Umsetzung der mechanischen Arbeitsleistung erzeugte Wärme nach außen stetig abgeführt wird, so daß T konstant bleibt.

Die Volumenergie des Gases RT bleibt also konstant, nur wird der Anteil der freien Energie um den Betrag A vermehrt, indem die mechanische Energie der Arbeitsleistung durch Übergang in Wärme entwertet wird (vgl. Nr. 28).

Bei der isothermen Dilatation eines Gases findet das Umgekehrte statt, indem die freie Energie des Gases abnimmt, dafür aber ein von außen aufgenommenes Wärmequantum in mechanische Arbeit verwandelt wird.

In dem Ausdrucke $A = RT \log nat \frac{v_1}{v_2}$ tritt der Druck p nicht ein, auch nicht das Volumen selbst, nur das Verhältnis der Volumina. Die Arbeit bleibt also die gleiche, wenn 1 gr.mol eines beliebigen Gases auf die Hälfte komprimiert wird, welches auch der Druck p und mithin das Anfangsvolumen sei. Der Temperatur ist die Arbeit direkt proportional.

92. **Arbeitsleistung bei adiabatischer Volumänderung der Gase.** Wenn das Gas in eine vollkommen für die Wärme undurchlässige (adiabatische) Hülle eingeschlossen ist, so bleibt die der Kompressionsarbeit p.dv äquivalente Wärmemenge im Gase und erhöht dessen Temperatur um dT. Die dem Gase zugeführte Wärmemenge muß dann CvdT sein[1]), und wir haben die Beziehung:

$-p dv = Cv . dT$[2]) oder: $- R \frac{dv}{v} = Cv . \frac{dT}{T}$.

Für endliche Beträge der Volumänderung muß wieder integriert werden und man erhält:

$$\frac{R}{Cv} \log nat \frac{v_1}{v_2} = - \log nat . \frac{T_1}{T_2} \quad \text{und:} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\frac{R}{Cv}}.$$

Wir fanden früher, daß: $Cp = Cv + R$ und so ist $\frac{R}{Cv} = \frac{Cp}{Cv} - 1 = k - 1$.

In diese Beziehung treten nur die Verhältnisse der Temperaturen und der Volumina ein. Wird also ein gr.mol eines Gases auf die Hälfte des Volumens adiabatisch komprimiert, so wird die Temperatur stets um denselben Bruchteil ihres Anfangswertes erhöht, unabhängig vom Druck; der absolute Betrag der Temperaturerhöhung ist natürlich vom Anfangswert abhängig. Die spezielle Natur des Gases tritt durch den Exponenten k — 1 hier ebenfalls in die Beziehung ein.

Für Luft von 20° C berechnen wir unter Annahme k = 1,41 folgende Endtemperaturen:

bei Kompression auf	0,5 v	116° C
„ „ „	0,25 v	244° „
„ „ „	0,10 v	480° „
bei Dilatation auf	2 v	— 53°
„ „ „	4 v	— 107°
„ „ „	10 v	— 159°

Führen wir in die obige Gleichung den Druck p auf Grund der Beziehung pv = Const ein, so erhalten wir: $p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$ oder $pv^k = Const.$

[1]) Es ist hier Cv einzusetzen, weil das Gas durch die Wärme nicht ausgedehnt wird. — [2]) Da einem positiven Betrage von dT eine Volumabnahme entspricht, ist die linke Seite negativ zu setzen.

Die zur adiabatischen Kompression erforderliche Arbeit berechnen wir auch hier wieder durch Integration des Arbeitsdifferentials $pdv = \frac{RT}{v} dv$, nur müssen wir bedenken, daß auch T variabel und als Funktion von v einzusetzen ist. Wir haben:

$$T = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1} T_1$$

und folglich

$$A = \int_{v_1}^{v_2} \frac{R}{v} T_1 \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1} dv = \frac{RT_1}{k-1}\left[\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1} - 1\right]$$

Wenn also 1 gr.mol Luft von 20° C auf die Hälfte des Volumens komprimiert wird, so ist $A = \frac{RT_1}{0{,}41}\left[2^{0{,}41} - 1\right] = RT_1 . 0{,}805$. Bei isothermer Kompression würden wir haben $A = RT_1$ lognat $2 = RT_1\ 0{,}693$.

Die Arbeitsleistung ist bei adiabatischer Kompression somit größer, weil der Druck des Gases durch die Erwärmung gesteigert wird. Er beträgt am Schluß 2,85 Atm., während er bei isothermer Kompression nur 2 Atm. erreichte.

2. Kapitel.

Komprimierte Gase.

93. **Zustandsgleichung von van der Waals.** Das Gesetz von Boyle und Gay-Lussac ist in aller Strenge nur gültig für ein Gas von unendlicher Verdünnung, in der Grenze der Versuchsfehler nur unterhalb des Druckes von etwa 2 mm und für die schwer kondensierbaren (permanenten) Gase[1]).

Wird das für eine beliebige Stickstoffmenge bei 20° C. und 1 Atm. Druck ermittelte Volumen $v = 1$ und mithin auch $pv = 1$ gesetzt, so sollte dies Produkt konstant bleiben für jede Verschiebung der Faktoren bei 20° C. Wenn aber $p = 30$ Atm. wird, so findet man v kleiner als erwartet, so daß pv den Wert 0,989 annimmt[2]). Der Grund hierfür liegt darin, daß die Moleküle eine gewisse gegenseitige Anziehung ausüben, die den äußeren Druck bei der Volumverminderung unterstützt und um so größer wird, je mehr die Moleküle sich einander nähern. Man muß daher den Faktor p der Zustandsgleichung um ein Zusatzglied vergrößern, das die Molekularattraktion zum Ausdruck bringt und dem Volum umgekehrt proportional ist, oder richtiger dem Quadrat desselben, wie van der Waals[3]) fand.

Wird das Gas noch weiter komprimiert, so macht sich der Umstand geltend, daß die Moleküle selbst ein Volumen besitzen, unter welches hinab eine Kompression auch durch die stärksten Drucke nicht erfolgen kann. Von dem durch Kompression veränderlichen Volumen v ist also ein gewisser Betrag b von vornherein abzuziehen. Wird das Volumen des Gases sehr klein, so tritt der Einfluß dieser Korrektion stärker hervor, das Gas leistet dem Drucke größeren Widerstand und das Produkt pv wird größer ausfallen, als erwartet wurde. Aus diesem Grunde hört die durch die erste Korrektion bedingte Abnahme von pv in dem erwähnten Falle bei $p = 100$ Atm. etwa auf und infolge der zweiten Korrektion nimmt der Wert des Produktes stetig zu, so daß es für $p = 430$ Atm. den Betrag $pv = 1{,}27$ erreicht.

[1]) Amagat, Ann. chim. phys. (5) **28** 480; Rayleigh, Z. phys. Chem. **37** 713; Baly u. Ramsay, Phil. Mag. (4) **38** 301. — [2]) Amayat, Ann. chim. phys. (5) **19** 345. — [3]) van der Waals, Sur la continuité de l'état gazeux et liquide. Deutsch von Roth. Leipzig 1881.

Auf Grund dieser Betrachtungen gab van der Waals[1]) der Zustandsgleichung der Gase die allgemeinere Form:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Die Konstanten a und b sind von der Natur des Gases abhängig und müssen in jedem Falle experimentell bestimmt werden. Nach Beobachtungen von Baynes[2]) gibt van der Waals z. B. für Äthylen a = 0,00786, b = 0,0024, R = 0,0037.[3]) Führt man diese Größen ein, so findet man:

= 1	Atm.	pv berechnet 1,000	beobachtet 1,000
p = 45,80	"	" " 0,782	" 0,781
p = 84,16	"	" " 0,392	" 0,399
p = 170,01	"	" " 0,642	" 0,643
p = 398,17	"	" " 1,240	" 1,248

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist in der Tat sehr gut. Gleichzeitig gibt dies Beispiel den Gang der pv-Werte anschaulich wieder.

Für den Wasserstoff allein ist die Anziehung der Moleküle so klein, daß der erste Korrektionsfaktor nur bei sehr tiefen Temperaturen bemerkbar wird.[4]) Für gewöhnlich fehlt also hier das Minimum für pv, und die Werte des Produktes steigen sofort langsam an.

Sowohl die Beobachtungen als auch theoretische Erwägungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß die Gleichung von van der Waals noch eines weiteren Ausbaues bedarf. Clausius[5]) vermutete, daß die Größe a von der Temperatur abhängig sei, und zwar der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, so daß das Korrektionsglied des Druckes also $\frac{a}{Tv^2}$ zu schreiben wäre. Für komprimierte Gase ist freilich bei konstant gehaltenem Volum die Zunahme des Druckes mit der Temperatur in weiten Grenzen sehr gut durch die Beziehung $p = AT - B$ wiedergegeben[6]), d. h. die dem normalen Expansionsdrucke des Gases entgegenwirkende Molekularattraktion B ist unabhängig von der Temperatur, solange v, d. h. die Entfernung der Moleküle voneinander, konstant bleibt. Für sehr verkleinertes Volum, d. h. also für Flüssigkeiten, scheint indessen eine Veränderlichkeit der Größe a mit der Temperatur angenommen werden zu müssen.[7]) Bei Vergrößerung des Volumens wird dieser Einfluß natürlich geringer, da der Wert des Korrektionsgliedes überhaupt weniger zur Geltung kommt. Die Größe b ist ebenfalls als Funktion der Temperatur und wohl auch des Druckes anzusehen.

Andere Vorschläge zur Ausgestaltung der Zustandsgleichung sind von van der Waals[8]) selbst, von Sarrau[9]), Battelli[10]), Dieterici[11]), Jäger[12]), Reinganum[13]) und andern[14]) gemacht worden.

Weil der Einfluß der inneren Anziehung immer mehr verschwindet, wenn ein Gasvolumen durch Erwärmung ausgedehnt wird, so ist die tatsächliche Wärmeausdehnung dann um so größer, je beträchtlicher die entgegenstehenden inneren Kräfte waren. Für SO_2 wird sie daher sehr groß, für H_2 am kleinsten sein (vgl. Nr. 87). Wenn aber das Volumen bei der Erwärmung konstant gehalten und die dazu erforderliche Druckerhöhung gemessen wird, so fällt dieser Einfluß der Molekularattraktion fort, und die Koeffizienten der Druckzunahme mit der Temperatur werden gleichmäßiger. Wir stellen die früher (Nr. 87) gegebenen Volumkoeffizienten mit den Druckkoeffizienten zusammen:

---

[1]) Die Volumkorrektion wurde schon früher von Budde, Journ. pr. Chem. 9 80, eingeführt. — [2]) Baynes, Nature 22 186. — [3]) Als Einheit ist hier nicht das gr.mol Gas gewählt, sondern eine andere Gasmenge. Daher hat auch R einen besonderen Wert. — [4]) Wroblewski, Monh. d. Chem. 9 1067; Lummer, Phys. Z, 7 864, 8 53. — [5]) Clausius, Wied. Ann. 9 337, 14 279. — [6]) Ramsay u. Young, Z. phys. Chem. 1 433, ebd. 3 49, 63, Phil. Mag. (5) 23 435. — [7]) Amagat, Compt. Rend. 94 847. — [8]) van der Waals, Z. phys. Chem. 11 483, 38 257, Versl. K. Akad. Amsterd. 5 150, 7 160. — [9]) Sarrau, Z. phys. Chem. 12 280. — [10]) Battelli, Mem. Ak. di Torino 1893 27. — [11]) Dieterici, Wied. Ann. 69 685, Drud. Ann. 5 51, 15 860. — [12]) Jäger, Wien. Ak. Ber. 1892 1675. — [13]) Reinganum, Drud. Ann. 18 1008. — [14]) Literat. s. Kohnstamm, Journ. Chim. Phys. 3 665; auch Happel, Drud. Ann. 21 342.

	Volum	Druck
H_2	0,003661	0,003668
Luft	0,003670	0,003665
CO_2	0,003710	0,003687
SO_2	0,003903	0,003645

Es ist sonach zweckmäßiger, zu Temperaturmessungen die Druckzunahme eines konstant gehaltenen Gasvolumens als dessen Volumvermehrung bei konstantem Druck zu ermitteln.

94. **Arbeitsleistung bei isothermer Volumänderung komprimierter Gase.** In gleicher Weise wie in Nr. 91 ist auch hier die Arbeitsleistung bei der Kompression eines gr.mol Gas vom Volum v_1 auf v_2 durch Integration des Arbeitsdifferentials zu berechnen, nur daß hier zu der Arbeitsleistung des äußeren Druckes $p.dv$ noch die Arbeit des inneren $\frac{a}{v_2} dv$ hinzukommt. Man hat also unter Berücksichtigung der van der Waalsschen Gleichung

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv + \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v-b} dv = RT \log nat. \frac{v_1 - b}{v_2 - b}$$

für die gesamte Arbeitsleistung, wo der Anteil $\int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$ auf die inneren Kräfte entfällt.

Ein gr.mol Stickstoff nimmt z. B. bei 20° C und 1 Atm. Druck das Volumen 24,07 Liter ein. Komprimieren wir dasselbe isotherm z. B. auf 0,3 Liter, so wäre die entwickelte Wärme nach der einfachen Zustandsgleichung für sehr verdünnte Gase (vgl. Nr. 91)

$$A = 1{,}985 . 293 \log nat \frac{24{,}07}{0{,}3} = 2569 \text{ cal}$$

Der erforderliche Enddruck würde betragen — nach der Gleichung $p_1 v_1 = p_2 v_2$ — $p_2 = 1 . \frac{24{,}07}{0{,}3}$ Atm. $= 80{,}2$ Atm.

Tragen wir aber der van der Waalsschen Korrektion Rechnung und setzen wir für 1 gr.mol Stickstoff bei 20° nach Amagat $a = 1{,}06$ Atm. Liter², $b = 0{,}03382$ Liter, so wird die Gesamtarbeit

$$A = 1{,}985 . 293 \log nat \frac{24{,}07 - 0{,}034}{0{,}300 - 0{,}034} = 2620 \text{ cal}$$

also etwas größer als wir oben fanden. Dies ist erklärlich, da wir ja nunmehr den inneren Widerstand des Gases gegen die Kompression (das unveränderliche Eigenvolum der Moleküle) berücksichtigt haben.

Die von der inneren Anziehung geleistete Arbeit ist hier

$$a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) = 1{,}06 . \left(\frac{24{,}07 - 0{,}3}{0{,}3 . 24{,}07}\right) \text{Literatm.} = 85 \text{ cal (vgl. Nr. 17).}$$

Der äußere Druck hat also nur $2620 - 85 = 2535$ cal Arbeit zu leisten brauchen, etwas weniger, als wir oben berechneten. Wir brauchen daher nicht den oben berechneten Druck von 80,2 Atm. aufzuwenden, sondern nur einen geringeren (nach Amagats Versuchen 79,6 Atm.).

Bei weitergehender Kompression tritt, wie schon erwähnt, der Einfluß der b-Korrektion immer stärker hervor. Komprimieren wir 1 gr.mol Stickstoff bei 20° von 24,07 Litern auf 0,05 Liter, so verlangt das Gesetz für verdünnte Gase einen Druck von $\frac{24{,}07}{0{,}05} = 481{,}5$ Atm. Die Wärmeentwicklung wäre 3600 cal. Die van der Waalssche Formel ergibt aber:

Gesamtarbeit	4260 cal
Innere Arbeit	510 cal
Äußere Arbeit	3750 cal

Der erforderliche äußere Druck beträgt nach Amagat etwa 650 Atm. Trotz der Mitwirkung der inneren Anziehung ist also in diesem Falle ein größerer Außendruck erforderlich, als die Gesetze der idealen Gase verlangen.

95. **Arbeitsleistung bei adiabatischer Volumänderung komprimierter Gase.** Die Berechnung erfolgt ganz analog, wie dies in Nr. 92 für verdünnte Gase ausgeführt wurde, nur daß hier die Zustandsgleichung in der erweiterten Form anzuwenden ist. Da die Schwierigkeiten rein mathematische sind, soll hier nicht darauf eingegangen werden.

Es ist nur hervorzuheben, daß infolge der Wirkung der Molekularattraktion bei der Kompression sich größere Temperaturerhöhungen und bei der Dilatation sich größere Abkühlungen ergeben, als wir für verdünnte Gase berechneten.

Die Expansion verdünnter Gase gegen ein Vakuum verläuft ohne Arbeitsleistung, also auch ohne Temperaturänderung. Bei Gasen unter gewöhnlichen und höheren Drucken macht sich jedoch die Arbeit gegen die inneren Kräfte durch eine Abkühlung bemerkbar, wie zuerst Joule und Thomson[1]) experimentell bestätigten. Sie fanden, daß Luft bei 17° und 1 Atm. Druck sich durch Entspannung gegen ein Vakuum um zirka 0,25° abkühlte. Natanson[2]) wiederholte die Versuche und fand — wie zu erwarten war —, daß die Abkühlung größer wird, wenn die Anfangstemperatur tiefer oder der Druck höher, mit andern Worten also, das Gasvolumen kleiner und daher die Molekularattraktion beträchtlicher war, Kester[3]) fand etwas geringere Werte.

Bereits 1854 wies Siemens darauf hin, daß nach diesem Prinzip eine Kältemaschine konstruiert werden könne, aber erst durch Linde[4]) wurde dies Problem praktisch gelöst, indem er Luft von 250 Atm. auf 20 Atm. expantiert und durch mehrfache Wiederholung stufenweise die Abkühlung vermehrt.[5])

96. **Kritischer Zustand der Gase.** Aus seinen experimentellen Messungen hat Amagat[6]) für die Kohlensäure die Größen a und b der van der Waalsschen Gleichung berechnet, und zwar ist, wenn der Druck in Atmosphären, das Volumen in Bruchteilen des Volumens ausgedrückt wird, das 1 gr CO_2 bei 0° C. einnimmt, zu setzen:

$$\left(p + \frac{0,00874}{v_2}\right)(v - 0,0023) = 0,00369\ T.$$

Wenn für die — absolut gezählte — Temperatur T die entsprechenden Werte für 0° 10° 20° 30° 40° 50° C. eingesetzt werden, so erhält man die in folgender Fig. 2 dargestellten Kurven für die Veränderung des Volumens bei steigenden Drucken. Bei geringeren Drucken und bei Temperaturen bis etwa 30° ist die CO_2 gasförmig, bei höheren Drucken flüssig, was sich besonders in der bedeutend geringeren Volumverringerung durch zunehmenden Druck zu erkennen gibt. Der Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand erfolgt — auf diesen berechneten Kurven — längs eines doppelt gebogenen Kurvenstücks, das von dem Maximum bis zum Minimum explosionsartig durchlaufen werden müßte, da hier eine Volumverminderung mit Druckabnahme verbunden wäre. Allen Druckwerten zwischen den beiden dem Maximum und dem Minimum entsprechenden Drucken gehören 3 Volumina zu, deren größtes dem gasförmigen, deren kleinstes dem flüssigen Zustande entspricht, während für das mittlere eine reelle Bedeutung nicht gut verständlich ist.

---

[1]) Joule u. Thomson, Phil. Trans. **144** 321, **152** 579. — [2]) Natanson, Wied. Ann. **31** 502; vgl. auch Messungen an Wasserstoff von Olszewski, Drud. Ann. **7** 402; Lummer, ebd. **7** 864, **8** 53. — [3]) Kester, Phys. Z. **6** 44. — [4]) Linde, Z. Deutsch. Ing. **39** 1157. — [5]) Von Pictet ist kürzlich die Behauptung aufgestellt (Phys. Z. **6** 785, Chem. Ztg. **1905** 1049), daß nicht die Arbeit gegen die Molekularkräfte, sondern gegen die noch vorhandenen geringen Außendrucke die Abkühlung verursache. Seine Einwände scheinen jedoch nicht zutreffend zu sein. — [6]) Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29** 68.

Mit steigender Temperatur nähern sich das Maximum und das Minimum, bis sie für eine etwa der Temperatur von 31,5° entsprechende Kurve zusammenfallen. Diese Temperatur wird als die kritische Temperatur bezeichnet und der Punkt, wo das Gas plötzlich — ohne Volumänderung — in den flüssigen Zustand übergeht, der kritische Punkt (kritischer Druck und kritisches Volumen). Bei höheren Temperaturen findet keine Verflüssigung mehr statt, sondern der gasförmige Zustand bleibt auch bei den höchsten Drucken erhalten[1]).

Vergleicht man mit diesen berechneten Kurven die in Fig. 1 enthaltenen, welche die Beobachtungen von Amagat direkt wiedergeben[2]), so wird ersicht-

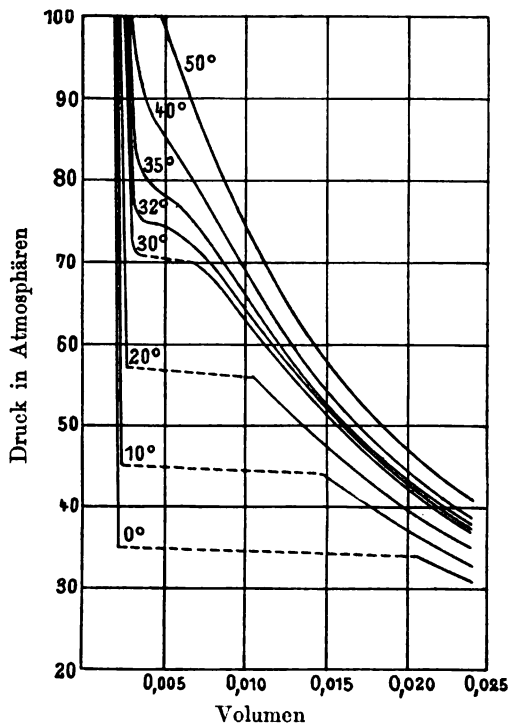


Fig. 1. Isothermen der Kohlensäure (nach Messungen von Amagat).

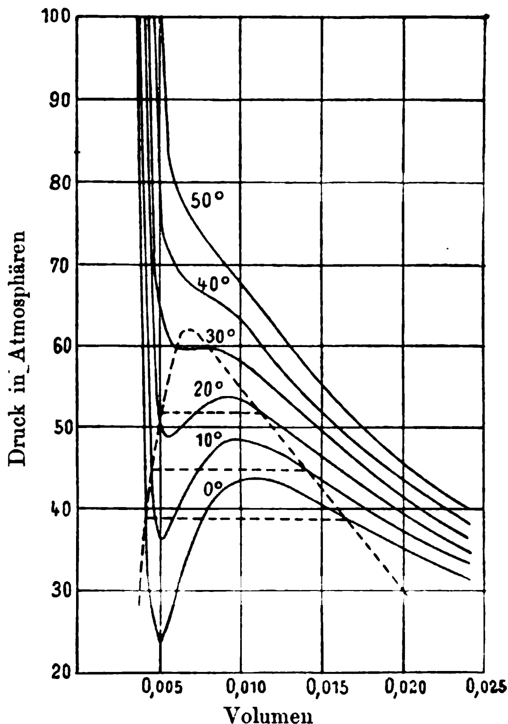


Fig. 2. Isothermen der Kohlensäure (berechnet).

lich, daß hier die Maxima und Minima fehlen, daß vielmehr von einem gewissen Drucke ab das Volumen abnimmt, ohne daß eine merkliche Vermehrung des Druckes erforderlich wäre. Längs dem (in der Zeichnung punktierten) geradlinigen Kurvenstücke tritt eine allmählich fortschreitende Verflüssigung des Gases ein, und erst wenn diese vollständig erreicht ist, verlangt weitere Volumverminderung eine beträchtliche Steigerung des Druckes.

---

[1]) Die ersten experimentellen Beobachtungen hierüber sind gemacht von Cagniard de la Tour, Ann. Chim. Phys. (2) **21** 121. 178, **22** 411, Andrews, Trans. Roy. Soc. **159** 583. — [2]) Es ist zu bemerken, daß die beobachteten mit den berechneten Kurven gleicher Temperatur nicht völlig zusammenfallen, besonders für die dem flüssigen Zustand entsprechenden Äste. Auch liegt der kritische Druck für die berechneten Kurven tiefer (zirka 62 Atm.) als für die beobachteten (73 Atm.). Dies wird bedingt durch die nicht ganz zutreffende Bestimmung von a und b und durch die nicht völlig genügende Form der van der Waalsschen Zustandsgleichung (vgl. Nr. 93).

Die Lage dieses geradlinigen Verbindungsstückes ist, wie Clausius[1]) nachwies, dadurch bestimmt, daß die beiden mit den abgeschnittenen Kurvenstücken eingeschlossenen Flächen A und B (s. Fig. 1) gleich sind. Die Enden der Verbindungsstücke für die verschiedenen Temperaturen zugehörigen Kurven sind durch eine parabelartige Kurve zu verbinden, deren Scheitel im kritischen Punkte gelegen ist, wo ja das Verbindungsstück zu einem einzelnen Punkte zusammenschrumpft.

Im kritischen Punkte ist das Volumen von Gas und Flüssigkeit identisch, der Übergang findet plötzlich in vollem Umfange statt, und zwar ohne Energieumsatz. Die Verdampfungswärme wird sonach hier = 0[2]). Auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen den Dampf muß infolgedessen verschwinden, was auch in der Tat experimentell zu beobachten ist[3]).

Die mathematische Bedingung für den kritischen Zustand ist in der van der Waalsschen Zustandsgleichung dadurch gegeben, daß die drei Volumina, welche den drei Wurzeln der für v kubischen Gleichung entsprechen, einander gleich werden, daß also für das kritische Volumen gilt $(v - \varphi)^3 = 0$. Setzt man die Koeffizienten dieser Gleichung den Koeffizienten gleich, welche die Glieder gleicher Potenzen von v in der Gleichung:

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + v\left(\frac{a}{P}\right) - \frac{ab}{P} = 0$$

besitzen, so erhält man die Beziehungen für die kritischen Größen φ, π, τ:

$$\varphi = 3\,b \qquad \pi = \frac{a}{27\,b^2} \qquad \tau = \frac{8}{27}\frac{a}{b\,.\,R}$$

Setzt man hier für a und b die Werte ein, z. B.

für Äthylen a = 0,00786 b = 0,0024 R = 0,0037

„ Kohlensäure a = 0,00874 b = 0,0023 R = 0,00369

so erhält man folgende kritische Größen:

Äthylen π = 50,5 Atm. (51) φ = 0,0072 (0,0057) τ = 262° (282°)

Kohlensäure π = 61,2 Atm. (73) φ = 0,0069 (0,0066) τ = 305° (305°)

während die in Klammer beigefügten experimentell gefunden wurden.

Umgekehrt kann natürlich a und b aus den experimentell bestimmten Größen berechnet werden.[4])

In folgender Tabelle sind die kritischen Daten für eine Reihe von Stoffen zusammengestellt:

1 gr.mol	τ Absol. Temp.	π Atmosph.	φ Liter
H_2	32	15	—
N_2	127	34	0,076
O_2	155	50	0,053
$C_4H_{10}O$	467	36	0,281
C_2H_5OH	516	63	0,167
H_2O	638	200	0,053
CO_2	305	73	0,098
CH_3COOH	594	57	0,171

[1]) Clausius, Wied. Ann. 9 355. — [2]) Experimentell bestätigt wurde dies z. B. von Mathias, Ann. Chim. Phys. (6) 21 69. — [3]) Battelli, Ann. chim. phys. 29 400, bemerkt, daß dies auch durch gegenseitige Lösung der beiden Phasen eintreten könne, und sucht damit die Tatsache zu erklären, daß der Meniskus schon unterhalb des kritischen Punktes zu verschwinden pflegt und daß Schlieren auftreten. Nach Ramsay (Z. phys. Chem. 14 486) und Young (Trans. Chem. Soc. 1897 446) sollen die Unregelmäßigkeiten nur durch geringe Unreinheiten veranlaßt werden. Vgl. auch Villard, Ann. Chim. Phys. (7) 10 387; Bakker, Drud. Ann. 15 543; Bertrand u. Lecarmé, Compt. Rend. 141 320; Raveau, ebd. 141 348; Travers u. Usher, Proc. Roy. Soc. 78 A 547. — [4]) Vgs. besonders Guye u. Friedrichs, Arch. sc. phys. 9 505.

97. **Regel vom gradlinigen Durchmesser.** Von Cailletet und Mathias[1]) wurde bemerkt, daß, wenn die Dichten einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes als Funktionen der Temperatur durch Kurven dargestellt werden, diese zusammen eine Parabel ergeben[2]). Konstruiert man den geradlinigen Durchmesser derselben, so kann die Dichte beim kritischen Punkt extrapoliert werden, wie dies in Fig. 3 für die Kohlensäure dargestellt ist. Wir erhalten so die kritische Dichte 0,445 bei etwa 31,5°, was einem kritischen Molekularvolumen von 0,099 Litern entspricht (vgl. oben). Auch die kritische Temperatur kann so annähernd sicher gefunden werden.

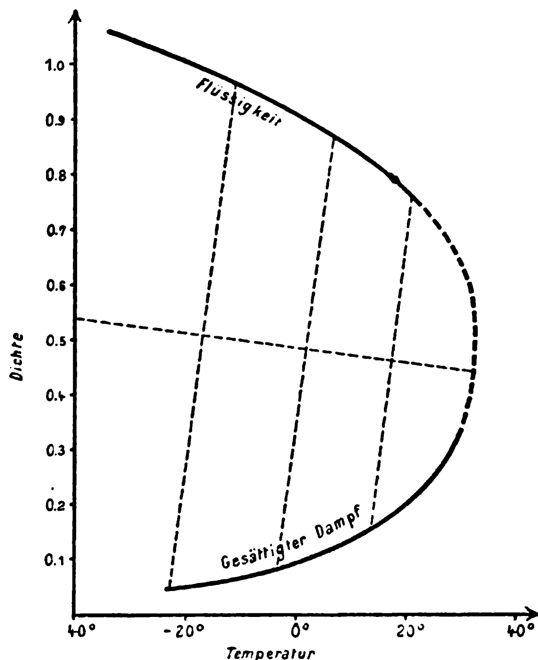


Fig. 3. Regel vom gradlinigen Durchmesser.

Durch Verlängerung der Kurven nach der Seite der abnehmenden Temperaturen wird es möglich, auch Dichte und Volumen von Dampf und Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt zu extrapolieren.[3])

Für $T = 0$ gibt die Gleichung von van der Waals: $v_0 = b$, und da $b = \frac{1}{3}\varphi$, so folgt, daß das kritische Volumen einer Flüssigkeit stets das Dreifache des Volumens beim absoluten Nullpunkt betragen soll. Tatsächlich stimmt diese Beziehung aber nur angenähert, gewöhnlich ist das Verhältnis größer. Guldberg findet folgende Molekularvolumina für $T = 0$, aus denen sich dann die Verhältnisse zum kritischen Volumen ergeben:

C_2H_5OH	$v_0 = 44{,}9$	$\varphi : v_0$	3,72
$C_4H_{10}O$	$v_0 = 72{,}6$	$\varphi : v_0$	3,87
CH_3COOH	$v_0 = 43{,}8$	$\varphi : v_0$	3,90

[1]) Cailletet u. Mathias, Journ. de phys. (2) **5** 549; Mathias, ebd. (3) **2** **11**, (3) **8** 407. — [2]) Die Dichte der flüssigen CO_2 wurde neu bestimmt auch von Behn, Drud. Ann. Phys. **3** 733. — [3]) z. B. Guldberg, Z. phys. Chem. **16** 1, **32** 116.

98. **Gleichung von Berthelot.** Wenn aus den 3 Bestimmungsgleichungen für die kritischen Größen (vgl. Nr. 96) die beiden Konstanten a und b eliminiert werden, so ergibt sich die Beziehung für 1 gr.mol Substanz

$$\frac{\pi\varphi}{\tau} = {}^3/_8\, R = {}^3/_8\; 0{,}0821 = 0{,}0304$$

während nach dem Gesetz von Boyle-Mariotte sein sollte: $\pi\varphi = R\tau$, d. h. das kritische Volumen würde $^3/_8$ des Volumens betragen, das ein den einfachen Gasgesetzen streng gehorchendes Gas bei der betreffenden kritischen Temperatur einnehmen würde. Berechnen wir die „kritischen Koeffizienten" aus den in Nr. 96 angegebenen Zahlen, so erhalten wir folgende Werte:

N_2	0,0203	H_2O	0,0166
O_2	0,0171	CO_2	0,0235
$C_4H_{10}O$	0,0217	CH_3COOH	0,0164
C_2H_5OH	0,0204		

Für die Gase und ähnliche nicht polymerisierte Stoffe beträgt der kritische Koeffizient also etwa 0,022, d. h. er entspricht nicht dem geforderten Werte von 0,0304, sondern nahezu dem Betrage $\frac{0{,}0304}{\sqrt{2}} = 0{,}0215$.

Berthelot[1]) formt die obige Gleichung um, indem er das kritische Molekularvolumen $\varphi = \frac{M}{\delta}$ setzt, wo δ die kritische Dichte und M das Molekulargewicht beim kritischen Punkte bedeutet. Man hat dann: $\frac{\pi M}{\delta\tau} = 0{,}02$ oder $M = 0{,}02\,\frac{\delta\tau}{\pi}$

Für die polymerisierten Stoffe berechnen wir so folgende Molekulargewichte im Vergleich zu den in Klammer beigefügten normalen Molekulargewichten.

O_2 41 (32) C_2H_5OH 50 (46) H_2O 24 (18) CH_3COOH 81 (60), während für Äther das normale Molekulargewicht 75 (statt 74) gefunden wird.

Mit Hilfe der Regel von Cailletet und Mathias (s. Nr. 97) kann an Stelle der kritischen Dichte δ die Dichte d bei einer beliebigen Temperatur T gesetzt werden, und die Formel von Berthelot erhält dann die Gestalt:

$$M = 0{,}011\,\frac{d\,\tau}{\pi\left(2 - \frac{T}{\tau}\right)}$$

99. **Zustandsgleichung für übereinstimmende Zustände.** Wenn die früher (Nr. 90) gefundenen Beziehungen zwischen den kritischen Größen π, φ, τ und den Konstanten a, b, R benutzt werden, um die letzteren in der van der Waalsschen Gleichung zu eliminieren, so erhält man die folgende Form derselben:

$$\left(\frac{p}{\pi} + \frac{3\varphi^2}{v^2}\right)\left(3\frac{v}{\varphi} - 1\right) = 8\frac{T}{\tau}$$

oder wenn wir Druck, Volumen und Temperatur als Bruchteile der kritischen Größen für die betr. Substanz angeben, also die sog. reduzierten Zustandsgrößen $p_0 = \frac{p}{\pi}$, $v_0 = \frac{v}{\varphi}$, $T_0 = \frac{T}{\tau}$ einführen, so wird die Zustandsgleichung:

$$\left(p_0 + \frac{3}{{v_0}^2}\right)\left(3v_0 - 1\right) = 8T_0$$

Sie enthält dann keine einzige Konstante mehr[2]), welche von der Natur oder

---

[1]) Berthelot, Compt. Rend. **128** 606. — [2]) Daß alle Konstanten sich herausheben, ist nicht durch die spezielle Form der Gleichung begründet, sondern wird stets eintreten, wenn eine Beziehung zwischen 3 Variabeln und 3 Konstanten vorliegt, und ein singulärer Punkt (krit. Punkt) existiert. Meslin, Compt. Rend. **116** 135; Brillouin, Journ. de phys. (3) **2** 113.

der betr. Substanz abhängig wäre und besagt, daß alle gasförmigen oder flüssigen Stoffe in bezug auf Druck, Volum und Temperatur sich gleich verhalten, sobald sie in korrespondierenden d. h. zu ihrem kritischen Punkte in demselben Verhältnis stehenden Umständen verglichen werden. Daß dies tatsächlich nicht streng der Fall ist, liegt an der Unzulänglichkeit der van der Waalsschen Gleichung, die den Polymerisationszuständen keine Rücksicht trägt.[1])

Man kann das Prinzip der korrespondierenden Zustände dazu benutzen, z. B. Volumen und Dampfdruck jeder Flüssigkeit für jede Temperatur zu berechnen, wenn für eine Normalsubstanz die entsprechenden Messungen vorliegen. Als solche fand Young[2]) besonders das Fluorbenzol geeignet, dessen kritische Daten folgende sind:

$$\tau = 559{,}55^0 \text{ abs. Temp.} \quad \varphi = 2{,}822 \quad \pi = 44{,}6 \text{ Atm.}$$

Die nachstehende Tabelle gibt eine Nebeneinanderstellung der reduzierten Zustandsgrößen für das gewöhnlich in Frage kommende Intervall der reduzierten Temperaturen von 1 bis 0,50.

Reduzierte Zustandsgrößen des Fluorbenzol.

Absol. Temp.	Red. Temp.	Red. Druck	Red. Vol. d. Fl.
560	1	1	1
532	0,95	0,697	0,571
504	0,90	0,469	0,508
476	0,85	0,357	0,467
448	0,80	0,186	0,438
420	0,75	0,109	0,415
392	0,70	0,0561	0,397
364	0,65	0,0265	0,382
336	0,60	0,0118	0,367
308	0,55	0,0061	0,352
280	0,50	0,0015	0,341

Wenn nun das Volumen einer andern Flüssigkeit z. B. des Äthyläthers bei seiner Siedetemperatur (34,6° Cels.) ermittelt werden soll, so ist diese Temperatur zunächst als reduzierte Temperatur auszudrücken. Wir erhalten, da $\tau = 467{,}4$[3]) $T_0 = \frac{34{,}6 + 273}{467{,}4} = 0{,}658$. Dieser Temperatur entspricht nach der vorstehenden Tabelle das reduzierte Volumen 0,381. Das Volumen selbst erhalten wir, da $\varphi = 3{,}801$ zu $v = 3{,}801 \,.\, 0{,}381 = 1{,}449$. Experimentell gefunden ist 1,440.

Nach Berechnungen von Kirstine Meyer[4]) ist es zweckmäßig, die Temperatur jedes Stoffes um einen (für den Stoff bestimmten) Betrag zu vermindern oder zu vergrößern. Für den Äther ist danach zu berechnen: $T_0 = \frac{34{,}6 + 273 - 5{,}3}{467{,}4} = 0{,}647$. Das reduzierte Volumen finden wir dann zu 0,367 und das Volumen selbst $= 0{,}367 \,.\, 3{,}801 = 1{,}440$, also in besserer Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Ebenso berechnen wir das Volumen des Äthyläthers bei 15° Cels. wie folgt. $T_0 = \frac{15 + 273 - 5{,}3}{467{,}4} = 0{,}605$, dazu $v_0 = 0{,}367$ und $v = 0{,}367 \,.\, 3{,}801 = 1{,}395$ (beobachtet 1,393).

Das Volumen des Alkohol bei 15° ergibt sich ebenso. $T_0 = \frac{15 + 273 - 86{,}6}{516{,}1} = 0{,}546$, $v_0 = 0{,}352$, $v = 0{,}352 \,.\, 3{,}636 = 1{,}280$ (beobachtet 1,275).

[1]) Vgl. Riecke, Gött. Nachr. 1894. — [2]) Young, Phil. Mag. 33 153. — [3]) Ramsay u. Young, Phil. Mag. (5) 34 505. — [4]) Kirstine Meyer, Z. phys. Chem. 32 1.

Ganz streng genommen gelten die gefundenen Volumina für korrespondierende Drucke und wären noch auf den Druck von 1 Atm. zu reduzieren. Aber einmal sind die korrespondierenden Drucke — wegen der Gleichheit der kritischen Drucke — nur unwesentlich von dem Drucke = 1 Atm. verschieden, und dann ist die diesbezügliche Korrektion nur klein infolge der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten.

Auch zur Berechnung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit bei einer beliebigen Temperatur kann das Prinzip der übereinstimmenden Zustände dienlich sein. Der Dampfdruck des Äthers bei 100° Cels. berechnet sich nach obigem wie folgt: $T_0 = \frac{100 + 273 - 5{,}8}{467{,}4} = 0{,}787$, der zugehörige p_0 ist 0,177, und da $\varphi = 27060$ mm Hg, so ist p = 4800 mm (gemessen 4860 mm).

Auch die Kompressionskoeffizienten können so berechnet werden, da in vergleichbaren Umständen auch die Beziehungen zwischen Druck und Volumen die gleichen sind.

Die Prüfung des Prinzips der korrespondierenden Zustände ist an zahlreichem experimentellen Material besonders von Young[1]), Amagat[2]) und Raveau[3]) ausgeführt worden. Die Gültigkeit desselben ist hinreichend beim Vergleich von Substanzen einer und derselben chemischen Gruppe. Es versagt aber bei der Anwendung auf chemisch unähnliche Substanzen, da die verschiedenartigen Polymerisationsverhältnisse nicht in Rücksicht gezogen werden.

3. Kapitel.

Kinetische Theorie der Gase.

100. **Grundvorstellungen.** Nach der in den Grundzügen schon 1738 von Bernoulli[4]) ausgesprochenen, von Waterston[5]), Joule[6]), Krönig[7]), Clausius,[8]) Maxwell, O. E. Meyer, Boltzmann und anderen seit 1857 ausgebauten „kinetischen" Theorie der Gase nimmt man an, daß die Gase aus einzelnen in lebhafter Bewegung befindlichen Molekülen bestehen, die durch etwa das zehnfache ihres Durchmessers betragende Entfernungen getrennt sind (ca. 5000 Millionen Stöße in der Sekunde für jedes Molekül)[9]) und auf ihren zickzackförmigen Bahnen häufig aneinander stoßen und dabei nach den Gesetzen des elastischen Stoßes zurückprallen. Die zwischen zwei Zusammenstößen vom Molekül zurückgelegten Entfernungen haben etwa die 1000fache Länge des Durchmessers und werden als geradlinig angenommen, obwohl dies nicht streng zutreffen wird, da dicht aneinander vorbeifliegende Moleküle sicher infolge der Attraktionskräfte ihre Bahnen beeinflussen und denselben namentlich vor den Zusammenstößen eine Krümmung erteilen.[10])

101. **Geschwindigkeit der Gasmoleküle.** Wenn die Masse des einzelnen Moleküls m ist und u seine Geschwindigkeit, so gibt es beim Anprall an eine Wand des einschließenden Gefäßes seine Bewegungsgröße mu ab und nimmt außerdem nach den Gesetzen des elastischen Stoßes den Betrag — mu mit fort. Die an der Wand erfolgende Änderung der Bewegungsgröße beträgt also 2 mu. Ist das Gefäß von Volumen v ein Würfel von der Kantenlänge l, so wird

---

1) Young, Phil. Mag. **33** 153; Young u. Thomas, Trans. Chem. Soc. 1893, 1191. — 2) Amagat, Compt. rend. **123** 30. — 3) Raveau, Journ. de phys. (3) **6** 432. — 4) Dan. Bernoulli, Hydrodynamica 1738, übers. von Dubois-Reymond, Pogg. Ann. Phys. **107** 490. — 5) Die Arbeit von Waterston wurde 1845 der Londoner Akad. vorgelegt, fand aber keine Beachtung, bis Lord Rayleigh 1892 Phil. Trans. **183** darauf hinwies. — 6) Joule, Phil. Mag. (4) **14** 211, 1857. — 7) Krönig, Pogg. Ann. **99** 315. — 8) Clausius, Pogg. Ann. **100** 353 ff. — 9) Die Vibrationen sind also 100000mal rascher als die höchsten Tonschwingungen, 10mal rascher als die Lichtschwingungen. — 10) Vgl. Recknagel, Pogg. Ann. Ergbd. V 563.

ein zwischen zwei parallelen Wänden hin- und herfliegendes Molekühl in der Zeiteinheit u/l mal an die Wände prallen, sämtliche N Moleküle also N·u/l mal. Die Gesamtänderung der Bewegungsenergie, welche der Widerstand der Wände als Gegendruck zu leisten hat, beträgt demnach $\frac{2\ mu \cdot Nu}{2}$. Dieser Gegendruck ist dem Druck p des Gases gleich, und da er sich auf die Gesamtoberfläche des Würfels verteilt, haben wir pro cm^2

$$2\ mu \frac{Nu}{l} \frac{1}{6 l^2} = \frac{1}{3} mu^2 N \frac{1}{v} = p$$

$$\text{Daher: } \frac{1}{3} mNu^2 = pv = RT$$

Nun beträgt das Gewicht des in 1 ccm bei 0° und 1 Atm. Druck $\left(= 1033{,}3 \cdot \frac{gr}{cm^2}\right)$ enthaltenen Wasserstoffs 0,00008988 gr., die Masse (mN) desselben also $0{,}00008988\ g \cdot \frac{sec.^2}{980{,}6\ cm}$, da ja Gewicht = Masse × Beschleunigung. Wir haben somit:

$$u^2 = \frac{3\ p\ v}{N \cdot m} = 3 \cdot 1033{,}3 \cdot \frac{gr \cdot cm^3}{cm^2} \cdot \frac{980{,}6\ cm}{0{,}00008988\ gr \cdot sec.^2}$$

und daraus:

$$u = 183900 \frac{cm}{sec.}$$

als Geschwindigkeit des Wasserstoffmoleküls bei 0° Cels.

Für ein beliebiges anderes Gas bleiben (bei gleichem Druck Volumen und Temperatur) alle Zahlen dieselben, nur ist das Gewicht — gemäß der Regel von Avogadro — im Verhältnis des Molekulargewichts zu vergrößern. Wir haben daher z. B. für Sauerstoff

$$u^2 = \left(183900 \frac{cm}{sec.}\right)^2 \frac{2}{32}$$

$$u = 45970 \frac{cm}{sec.}$$

Weil das Produkt pv proportional der absoluten Temperatur ist, so gilt das Gleiche für $\frac{1}{3} mNu^2$ und ebenso für $\frac{1}{2} mNu^2$, d. h. für die kinetische Energie der Gasmoleküle. Die Geschwindigkeit ist demnach der $\sqrt{\ }$ aus der absoluten Temperatur proportional.

	0° C.	100° C	200° C.	
H_2	1840	2150	2420	m./sec.
O_2	460	540	600	
CO_2	390	460	510	

Die Geschwindigkeit der Moleküle ist infolge der Zusammenstöße nicht gleich für alle Individuen derselben Gasmenge. Sie weicht aber, wie das von Maxwell[1]) theoretisch abgeleitete, von Boltzmann[2]) strenger bewiesene Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung lehrt, von dem oben berechneten Werte u durchschnittlich nicht sehr weit ab. Nur für etwa 2% der Moleküle ist sie kleiner als ¼ u, für etwa 7% größer als 2 u.

Der von uns berechnete Wert stellt die $\sqrt{\ }$ aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat dar. Das arithmetische Mittel aller Geschwindigkeiten beträgt 92%, die wahrscheinlichste Geschwindigkeit 81,6% dieses Wertes. Für H_2 bei 0° haben wir somit die Zahlen 1840, 1690 und 1500 m in der sec.

102. **Kinetische Begründung der Regel von Avogadro.** Beim Mischen zweier Gase von derselben Temperatur und gleichem Druck wird die Temperatur

[1]) Maxwell, Phil. Mag. (4) **19** 22 **35** 185. — [2]) Boltzmann, Wien. Akad. Ber. **95** 153.

nicht geändert. Dies ist nur möglich, wenn die molekulare Energie beider Gase gleich ist, wie Clausius[1]) bewies. Es muß daher sein:

$$\frac{N_1 m_1 u_1^2}{2} = \frac{N_2 m_2 u_2^2}{2}$$

und diese Bedingung kann wiederum nur erfüllt werden, wenn die kinetische Energie der einzelnen Moleküle beider Gase dieselbe ist, woraus dann für gleiche Voluminu unter denselben Umständen von Druck und Temperatur folgt: $N_1 = N_2$, d. h. also die Regel von Avogadro.

103. **Energieinhalt der Gase.** Die Energie der Gasmoleküle besteht aus der lebendigen Kraft der Verschiebung ihrer Schwerpunkte $= \frac{1}{2} mu^2$ oder für ein gr. mol. $\frac{1}{2} Nmu^2$ und aus einem gewissen Betrage E der inneren Energie, die durch Rotation der Moleküle um ihren Schwerpunkt, durch innere Oszillationen sowie durch den Gehalt an potentieller chemischer Energie bedingt ist.

Die spezifische Wärme bei konstantem Volum Cv stellt die Zunahme der Gesamtenergie für 1^0 Temperaturerhöhung dar.

Da nun — wie wir in Nr. 101 sahen — der Ausdruck $\frac{1}{3} Nmu^2$ der absoluten Temperatur proportional ist, so muß dies auch für die Energie $\frac{1}{2} Nmu^2$ gelten und wir können schreiben:

$Cv = \frac{1}{2} Nmu^2 \frac{1}{T} + e$, wo e die Zunahme von E mit der Temperatur bedeutet.

Da nun $Cp = Cv + R$ und $R = \frac{1}{2} Nmu^2 \frac{1}{T}$, so haben wir:

$$\frac{Cp}{Cv} = k = \frac{\frac{1}{2} Nmu^2 \frac{1}{T} + \frac{1}{3} Nmu^2 \frac{1}{T} + e}{\frac{1}{2} Nmu^2 \frac{1}{T} + e}$$

Wenn $e = 0$, d. h. wenn die innere Energie sich nicht mit der Temperatur verändert[2]), so nimmt k den Wert 1,666 an. In allen andern Fällen ist k kleiner, um so mehr, je größer e und mithin wohl auch E selbst sein wird.

Für die einatomigen Gase ist k nahezu $= 1,66$, wenn auch dieser Wert selbst niemals völlig erreicht wird (vgl. Nr. 89). Die Atome müssen offenbar einen, wenn auch geringen, Betrag von Rotationsenergie stets haben.

Nehmen wir aber $e = 0$ an, so wird für einatomige Gase: $Cv = \frac{1}{2} Nmu^2 \frac{1}{T} = \frac{3}{2} R = 2,986$ cal, und zwar ist dieser Betrag unabhängig von der Temperatur. Für $Cp = Cv + 2$ cal erhält man ebenso $Cp = 5$ cal.

104. **Molekulare Weglänge. Innere Reibung und Wärmeleitung der Gase.** Die mittlere Weglänge der Moleküle wurde zuerst von Clausius[3]) aus der Diffusion der Gase be-

---

[1]) Clausius, Pogg. Ann. **100** 370; vgl. dazu Tait, Phil. Mag. (5) **21** 343; Maxwell, Phil. Trans. **12** 547; Boltzmann, Wien. Ak. Ber. zahlr. Abhdlg. i. d. Bd. 58—94. — [2]) Es ist damit also keineswegs gesagt, daß die innere Energie selbst $= 0$ wird. — [3]) Clausius, Pogg. Ann. **105** 239.

rechnet. Nach neueren Messungen von Markowski[1]) beträgt dieselbe bei 0° Cels. und 1 Atm. Druck:

für H_2	0,0000128	cm
„ O_2	0,0000102	„
„ N_2	0,0000095	„
„ CO_2	0,0000068	„

Mit steigender Temperatur wird die Weglänge größer[2]), ebenso mit abnehmender Gasdichte. Bei großen Verdünnungen können Werte bis zu 1 cm erreicht werden.

Die innere Reibung der Gase beruht auf der Diffusion der Moleküle aus einer bewegten Gasmasse in eine ruhende, besonders in die an festen Wandungen anhaftenden Schichten, und stellt sich dar als ein Austausch von Bewegungsgröße.

Gemessen wird die innere Reibung an der Ansströmungsgeschwindigkeit der Gase durch Kapillaren oder an der Verzögerung schwingender Scheiben in einem abgeschlossenen Gasvolumen.

Von Maxwell[3]) wurde rein theoretisch der Satz abgeleitet, daß die innere Reibung von der Dichte des Gases und somit vom Druck unabhängig sein muß. So unwahrscheinlich dies auch zunächst sein mag, die Messungen haben das theoretische Resultat durchaus bestätigt.[4]) Eine Erklärung kann vielleicht am besten dadurch gegeben werden, daß die Weglänge abnimmt in demselben Maße, wie das Gas verdünnt wird.

Mit steigender Temperatur nimmt die innere Reibung zu, wie sowohl theoretisch begründet als experimentell bestätigt worden ist.[5])

Wenn Schichten warmer Luft an kälteren vorbeistreichen, so müssen, wie Helmholtz[6]) nachwies, Wellen entstehen, ebenso wie beim Auftreffen der Luftströme auf das Wasser. Diese Luftwellen werden dann als Windstöße beobachtet.[7])

Die Wärmeleitung der Gase steht in naher Beziehung zur inneren Reibung und stellt die Abgabe von kinetischer Energie dar. Sie ist ebenfalls unabhängig vom Druck[8]) und nimmt mit der Temperatur zu. Wenn die Wärmeleitung der Luft = 1 gesetzt wird, so beträgt dieselbe für Wasserstoff 7 und für Kohlensäure 0,7.

4. Kapitel.

Flüssiger Aggregatzustand.

105. **Kinetische Theorie der Flüssigkeiten.** Wenn die Moleküle eines Gases einander bis zu einer gewissen Entfernung genähert werden, so wird die Molekularattraktion — das Glied $\frac{a}{v^2}$ — so groß, daß der äußere Druck p dagegen verschwindet und daß die Moleküle im Zustand der Flüssigkeit auch ohne merkliche Mitwirkung des äußeren Druckes zusammengehalten werden.

Der sogenannte Binnendruck der Flüssigkeiten, der der Betrag von mehreren Tausend Atmosphären oft erreicht, besteht in einer gegenseitigen Anziehung aller Moleküle und äußert sich merklich nur auf die Moleküle in der Oberfläche der Flüssigkeit, die er nach innen zu ziehen bestrebt ist, während seine Wirkung auf die im Innern befindlichen Moleküle von allen Seiten gleichmäßig erfolgt und sich daher kompensiert. Es herrscht also stets eine Kraftwirkung, welche möglichst wenig Moleküle in der Oberfläche duldet und sich

---

[1]) Markowski, Drud. Ann. **14** 742. — [2]) Vgl. hierzu Sutherland, Phil. Mag. (5) **36** 507; Rayleigh, Proc. R. Soc. **67** 137. — [3]) Maxwell, Phil. Mag. (4) **19** 31. — [4]) Graham, Phil. Trans. **1846** 573; Puluj, Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **148** 1 u. 526; Crookes, Phil. Trans. **172** 387. — [5]) Barus, Wied. Ann. **23** 358; Breitenbach, Wied. Ann. **67** 863, Drud. Ann. **5** 166; Chella, Atti Acc. Linc. (5) **15** I 119. — [6]) Helmholtz, Ges. Abh. III 309. — [7]) Emden, Wied. Ann. **62** 374. — [8]) Stefan, Wien. Ak. Ber. **65** II 45.

daher scheinbar als eine Spannung äußert, welche die Oberfläche in sich zusammenzieht, wie etwa ein Gummihäutchen (Oberflächenspannung).

Die Moleküle befinden sich auch in der Flüssigkeit in lebhafter, regelloser Bewegung wie in den Gasen, nur daß hier die Weglängen bedeutend kleinere, die Stoßzahl folglich eine größere ist. Die Bewegung wird auch hier um so lebhafter, je höher die Temperatur ist. Wenn die kinetische Energie einzelner Moleküle einen gewissen Betrag überschreitet, so können sie gegen die Wirkung der Molekularattraktion die Oberfläche durchbrechen und in den Dampfraum übergehen. Umgekehrt werden langsam bewegte Moleküle aus dem Dampfraum von der Flüssigkeit angezogen, sobald sie in deren Nähe gelangen, und so stellt sich ein kinetisches Gleichgewicht her zwischen Flüssigkeit und Konzentration des Dampfes, das sich ersichtlich zugunsten des letzteren mit steigender Temperatur verschiebt.

106. **Den Druck beim Zusammenstoß der Flüssigkeitsmoleküle** hat Boltzmann[1]) etwa in folgender Weise zu berechnen versucht. Für Wasser bei 20° Cels. berechnen wir nach der empirisch von Amagat aufgestellten Formel: $v = 1{,}0018 - 0{,}28401 \log \frac{2565 + p}{2515}$ daß dasselbe durch einen Druck von etwa 10000 Atm.[2]) um den Bruchteil 0,196 seines Volumens komprimiert wird; durch den Druck von 1 Atm. also um den Bruchteil: 0,0000196.

Die Centra der Moleküle werden demnach etwa um $\frac{1}{3}\,0{,}0000196 = 0{,}0000065$ ihres Abstandes ϱ einander genähert. Der Druck einer Atmosphäre beträgt $1033{,}4 \frac{gr}{cm^2}$, also in dynamischen Einheiten auf die gesamte Oberfläche eines als Kugel gedachten Moleküls

$$1033{,}4 \,.\, \frac{gr}{cm^2}\; 981 \,.\, \frac{cm}{sec.^2}\; \pi\varrho^2\; cm^2$$

Ist die komprimierende Kraft der Volumverminderung proportional[3]), so ist zur Kompression auf den Bruchteil x des Molekularabstandes erforderlich ein Druck von:

$$1033{,}4 \,.\, 981 \,.\, \pi\varrho^2 \frac{cm\; gr}{sec.^2} \,.\, \frac{x}{0{,}0000065}$$

Die Arbeit, welche dieser Druck auf das Molekül leistet, ist gegeben durch das Produkt Kraft $\times$ Weg, also, da sich die Annäherung $x\,\varrho$ der Centra auf 2 Moleküle verteilt und der Weg mithin als $\frac{x}{2}\varrho$ zu rechnen ist: $1033{,}4 \,.\, 981 \,.\, \pi\varrho^2 \,.\, \frac{x}{0{,}0000065}\; \frac{cm\,.\,gr}{sec.^2} \,.\, \frac{x}{2}\,\varrho$ cm

Andrerseits ist die kinetische Energie zweier zusammenstoßender Wassermoleküle $2 \,.\, \frac{1}{2} mu^2$, wo $u = 61350 \frac{cm}{sec.}$ und $m = \frac{1}{6}\pi\varrho^3 \,.\, d \,.\, gr.$ (d — Dichte). Setzen wir die beiden Ausdrücke einander gleich, d. h. nehmen wir an, daß die gesamte kinetische Energie zur Kompression um den Bruchteil x des Abstandes verwendet wird, so bekommen wir die Beziehung:

$$\frac{\pi}{6} d \,.\, \varrho^3 \,.\, (61350)^2 \frac{cm^2}{sec.^2} \,.\, gr = \frac{1033{,}4 \,.\, 981 \,.\, \pi\varrho^3 x^2}{2 \,.\, 0{,}0000065} \,.\, gr \,.\, \frac{cm^2}{sec.^2}$$

und da $d = 1$ zu setzen ist als Dichte des Moleküls und des von ihm beanspruchten Raumes, so wird: $x = 0{,}0932$.

Die Wassermoleküle werden also durch den Zusammenprall bei 0° um 0,0932 ihres Abstandes genähert. Da zur Annäherung um 0,0000065 der Druck von einer Atmosphäre erforderlich ist, berechnen wir den Druck beim Zusammenprall zu:

$$\frac{0{,}0932}{0{,}0000065} = 14000 \text{ Atmosphären.}$$

---

[1]) Boltzmann, Wien. Ak. Ber. II 66 213. — [2]) Anm. Wir müssen das Endresultat annäherungsweise vorwegnehmen, um den zutreffenden Kompressionskoeffizienten einzusetzen. — [3]) Anm. Das ist nicht in vollem Umfang richtig. Wir haben deshalb aber die in Anm. 2 angegebene Annahme vorweg gemacht.

107. **Der Binnendruck der Flüssigkeiten** kann auf mehrere Weisen berechnet werden, wenn auch gerade wie beim Stoßdruck die zugrunde liegenden Annahmen oft nur so weit sicher sind, daß sie über die Größenordnung der gefundenen Werte Aufschluß geben.

I) Aus der van der Waalsschen Gleichung entnehmen wir Binnendruck $= B = \frac{a}{v^2}$ wo $a = 3\varphi^2\pi$. Für Äther ist so $a = 3(0{,}281)^2 \cdot 36 = 8{,}528$ bei der kritischen Temperatur. Nehmen wir mit Clausius an, daß a der Temperatur umgekehrt proportional ist, so wird bei der Siedetemperatur: $a = 8{,}528 \cdot \frac{467}{309} = 12{,}86$ und $B = \frac{12{,}86}{(0{,}00144 \cdot 74)^2} = 1135$ Atm.

Ebenso ist für Wasser bei 20° Cels.: $B = 3 \cdot (0{,}053)^2 \cdot 200 \cdot \frac{638}{293} \frac{1}{(0{,}001 \cdot 18)} = 11800$ Atm.

II) Von Stefan[1]) ist eine Berechnung von B in folgender Weise versucht worden. Jedes Molekül steht im Innern der Flüssigkeit unter der Anziehung eines von den Nachbarmolekülen erfüllten Kugelraumes, dessen Radius die Wirkungsweite der Anziehungskraft bildet. Für das Oberflächenmolekül fällt die Hälfte dieser Anziehung fort, für das in den Gasraum übertretende der Gesamtbetrag derselben.

Um ein Molekül aus der Oberfläche in den Gasraum zu bringen, ist somit die Hälfte der Verdampfungswärme aufzuwenden, indem Arbeit gegen den gewissermaßen auf der Oberfläche lastenden Binnendruck geleistet wird; denn bei dem großen Betrage desselben kommt der äußere Druck nicht in Frage. Wir haben sonach, wenn das Volumen v eines Grammmoleküls Flüssigkeit gegen B aus der Oberfläche der Flüssigkeit heraus verdampft wird, die Arbeit $\frac{L}{2}$ aufzuwenden, wo L die molekulare Verdampfungswärme bedeutet. Daher ist $Bv = \frac{1}{2} L$.

Für Äther ist bei 36° $L = 89{,}5 \cdot 74$ cal $= 89{,}5 \cdot 74 \cdot 42600$ cmgr und $v = 1{,}44 \cdot 74$ cm³, also: $B = \frac{89{,}5 \cdot 74 \cdot 42 \cdot 600}{2 \cdot 1{,}44 \cdot 74} \frac{gr}{cm^2}$ oder da $1033 \frac{gr}{cm^2} = 1$ Atm. $B = 1280$ Atm.

In gleicher Weise erhalten wir für Wasser bei 20°:

$$B = \frac{590 \cdot 18 \cdot 42600}{2 \cdot 1{,}002 \cdot 18 \cdot 1033} \text{ Atm.} = 12200 \text{ Atm.}$$

III) Die Auflösung der Salze in Wasser ist mit einer Kontraktion verbunden, die in gewisser Beziehung zu deren elektrolytischer Dissoziation steht (vgl. Abschn. VI). Die Dichte einer normalen Lösung von NaCl, d. h. einer Lösung, die im Liter 1 gr.mol (58,5 gr NaCl) enthält, ist bei 18° 1,0401. Neben dem NaCl sind also $1040{,}1 - 58{,}5 = 981{,}6$ gr H_2O vorhanden. Das NaCl hat im geschmolzenen Zustand die Dichte 1,92, ein gr.mol NaCl nimmt daher $\frac{58{,}5}{1{,}92} = 30{,}5$ cm³ ein. Wir hätten zu erwarten 981,6 cm³ H_2O + 30,5 cm³ NaCl = 1012,1 cm³, haben aber nur 1000 cm³ Lösung, das heißt bei der Auflösung von 1 gr.mol NaCl in Wasser zu einem Liter findet eine Kontraktion von 12,1 cm³ statt. Möller[2]) bestimmte dieselbe experimentell zu 11,65 cm³. Kohlrausch und Hallwachs[3]) berechnen das scheinbare Volumen des NaCl in einer normalen Lösung aus der Dichte zu 18 cm³, so daß der Verlust durch Kontraktion $30{,}5 - 18 = 12{,}5$ cm³ betragen würde. Die Kontraktion erleidet übrigens nicht das Salz, sondern — wenigstens zum größten Teil — das Wasser, da sonst oft negative Volumina für die gelösten Salze sich errechnen würden. Die Volumverminderung kann nun als Effekt einer Zunahme des Binnendruckes um x Atm. angesehen werden.[4]) Die Kompressibilität des Wassers bei 20° und dem betr. Drucke ist nach Amagat zu etwa 0,0000455 pro Atmosphäre anzusetzen. Für Salzlösungen ist sie etwas kleiner, sie beträgt nach Röntgen und Schneider[5]) für normale NaCl-Lösungen nur das 0,89fache der obigen, also 0,0000405. Die Kompression von 982 cm³ Wasser um 12,1 cm³ würde also erreicht werden durch $\frac{12{,}1}{982} \cdot \frac{1}{0{,}0000405} = 304$ Atm.

[1]) Stefan, Wied. Ann. **29** 655. — [2]) Möller, Drud. Ann. **7** 256. — [3]) Kohlrausch u. Hallwachs, Gött. Nachr. **1893** 350, Ref. Z. phys. Chem. **12** 538, Wied. Ann. **53** 14. — [4]) Tammann, Z. phys. Chem. **11** 676, **16** 139, **17** 620. — [5]) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29** 165.

Der Binnendruck des Wassers wird sonach durch die Auflösung des NaCl zu normaler Lösung etwa um 304 Atm. vergrößert.

Die Kapillarspannung hängt von denselben Faktoren, d. h. von der Massenanziehung der Moleküle ab wie der Binnendruck. Es ist daher zu erwarten, daß eine Änderung der einen Größe mit einer Änderung der andern parallel gehen wird. Die Kapillarkonstante des Wassers beträgt nach Whatmough[1]) 0,07557, der NaCl-Lösung 0,07757, also $\frac{0,002}{0,07557}$ mehr. Nehmen wir an, daß auch der Binnendruck der Lösung in dem gleichen Verhältnis größer wird als der des reinen Wassers, so haben wir die Beziehung:

$$\frac{0,002}{0,07557} = \frac{304}{B} \text{ woraus } B = 11500 \text{ Atm.}$$

IV) Auch der Dampfdruck einer Lösung steht nach den in Nr. 105 gegebenen Betrachtungen in ähnlichen Beziehungen zum Binnendruck. Der Dampfdruck des reinen Wassers bei 100° (760 mm) wird, wie Tammann[2]) fand, in normaler NaCl-Lösung um 21 mm herabgesetzt. Setzen wir eine Beziehung zwischen Erniedrigung des Dampfdruckes und Erhöhung des Binnendruckes analog der obigen an, so erhalten wir:

$$\frac{21}{760} = \frac{304}{B} \text{ woraus } B = 11000 \text{ Atm.}$$

V) Wenn man die Annahme macht, daß ein Molekül für sich zur Erhöhung seiner Temperatur um 1° dieselbe Energiemenge verbraucht, gleichviel ob es im Dampfraum oder in der Flüssigkeit sich befindet, und daß der Mehrbetrag der spezifischen Wärme im flüssigen Zustande als Äquivalent für die Arbeit anzusehen ist, welche bei der Wärmedilatation gegen den Binnendruck geleistet wird, so erhält man eine Beziehung zur Berechnung des letzteren.

Für 1 gr Äthyläther haben wir z. B. bei 35° die Wärmedilatation = 0,0017, das Volumen = 0,001449 Liter, also die Arbeit gegen den Binnendruck . 0,001449 . 0,0017 . B Liter Atm. Die spez. Wärme im flüssigen Zustande beträgt 0,547, die im gasförmigen bei konstantem Volumen 0,458 cal. Es ergibt sich somit:

$$0,001449 \cdot 0,0017 \cdot B \text{ Liter Atm.} = \frac{0,547 - 0,453}{24,25} \text{ Liter Atm. und } B = 1570 \text{ Atm.}$$

Dieser Wert ist größer als der früher gefundene (1135 — 1280 Atm.), weil in der Flüssigkeit zum Teil polymere Moleküle vorhanden sind und die Arbeit zur Spaltung derselben mit in dem von uns als Dilatationsarbeit allein angesehenen Energiebetrag eintritt.

Ganz besonders macht sich dies bei stark polymerisierten Flüssigkeiten, z. B. beim Wasser geltend. Wir haben hier in derselben Weise:

$$\text{bei } 20^0 \quad 0,001 \cdot 0,000021 \cdot B = \frac{1 - 0,343}{24,25} \cdot B = 1290000 \text{ Atm.}$$

$$„ \ 100^0 \quad 0,001044 \cdot 0,00079 \cdot B = \frac{1,012 - 0,37}{24,25} \cdot B = 32000 \ „$$

$$„ \ 180^0 \quad 0,001128 \cdot 0,00142 \cdot B = \frac{1,035 - 0,40}{24,25} \cdot B = 16350 \ „$$

Werden unserer Annahme zufolge, daß B der absoluten Temperatur umgekehrt proportinal ist, die beiden letzteren Werte auf 20° reduziert, so werden dieselben: 40700 und 25600. Je höher die Temperatur steigt, je mehr die Polymerisation verschwindet, desto mehr nähert B sich den in No. I—IV gefundenen Werten.

Wir erhalten also auf verschiedene Berechnungsweisen für Äther bei 35° einen Binnendruck von etwa 1200, für Wasser bei 20° von etwa 11800 Atm. Der für Wasser gefundene Druck beim Zusammenstoß der Moleküle (14000 Atm.) stimmt hiermit annähernd überein, wie dies auch vorauszusehen ist.[3])

108. **Kapillarerscheinungen.** Die Theorie derselben ist von Thomas Young (1804) begründet, sowie 1842—1870 von Plateau mathematisch entwickelt worden. Zu dem Begriff der Kapillarkonstante gelangt man durch folgende Betrachtung:

---

[1]) Whatmough, Z. phys. Chem. **39** 129. — [2]) Tammann, Ak. Ber. Petersbg. **35** Nr. **9** 1887. — [3]) Vgl. auch Geffcken, Z. phys. Chem. **49** 257; Angström, Wied. Ann. **15** 297, berechnet aus der Volumzunahme von Wasser bei der Auflösung von Gasen, daß letztere dabei durch einen Druck von etwa 2500—3000 Atm. komprimiert werden. Die Berechnung scheint aber aus mehreren Gründen unsicher.

Das Wasser steigt an der Innenwand enger Glasröhren auf infolge seines Bestrebens, Glas zu benetzen. Dadurch wird eine Wassersäule ins Rohr gehoben, die an dem oberen Rande des aufgestiegenen Wassers rings an der inneren Peripherie des Rohres hängt. Würde das Gewicht der Wassersäule zu groß werden, so würde das Wasserhäutchen oben abreißen. Die Säule wird also getragen durch die Kraft, welche die Oberfläche an der Länge des Randes zusammenhält. Diese Länge ist $2\pi\varrho$ (ϱ = Radius des Rohres). Ist γ die auf den cm Länge das Abreißen verhindernde Kraft, so ist die gesamte Größe der Kraft $2\pi\varrho \cdot \mathrm{cm}\,\gamma \cdot \frac{\mathrm{gr}}{\mathrm{cm}}$. Das Gewicht der Wassersäule ist $\pi\varrho^2 h \cdot s \cdot \mathrm{gr}$, wo s das spezifische Gewicht bedeutet und h die Steighöhe. Wir haben demnach:

$$\gamma = \frac{1}{2} h\varrho s \cdot \frac{\mathrm{gr}}{\mathrm{cm}}$$

Das Wasser steigt bei 20° in einem Rohre von 1 mm Radius ($\varrho = 0{,}1$) um $h = 1{,}48$ cm. Da $s = 1$, so ist $\gamma = \frac{1}{2} \cdot 1{,}48 \cdot 01 \cdot 1 \frac{\mathrm{gr}}{\mathrm{cm}} = 0{,}079 \frac{\mathrm{gr}}{\mathrm{cm}}$.[1])

Aus der Steighöhe einer Flüssigkeit kann also γ in einfacher Weise ermittelt werden. Eine andere Methode beruht auf der Bestimmung des Randwinkels von Tröpfchen auf oder unter einer Glasplatte (Quincke), eine dritte auf der Messung von Kapillarwellen (Grunmach). Man findet folgende Worte für γ:

Öl	0,035	Äther	0,018
Cloroform	0,031	Wasser	0,074
Alkohol	0,025	Quecksilber	0,35 — 0,48[2])

In festen Körpern (Gipskristalle, Glas) ist ebenfalls eine gewisse Oberflächenspannung vorhanden. Man kann hier γ auf andere Weise berechnen (Nr. 121) und findet z. B. für Gipskristalle $\gamma = 0{,}177$. Für Glas dürfte sich annähernd derselbe Wert ergeben, wodurch erklärlich wird, daß Wasser sich auf Glas ausbreitet, Quecksilber indessen nicht.

Die Kapillarkonstante ist übrigens in hohem Maße abhängig von der Reinheit der Flüssigkeiten. Grunmach[3]) fand für destilliertes Wasser 0,077 bei 18°, für sehr sorgfältig gereinigtes Wasser dagegen 0,50. An der Luft sank dieser Wert aber sofort auf 0,33 und weiter.

Mit steigender Temperatur nimmt die Kapillarkonstante regelmäßig ab, bis sie bei dem kritischen Punkte den Wert 0 erreicht oder richtiger derjenigen des Dampfes gleich wird, denn hier ist die Dichte der flüssigen und festen Phase und mithin die Molekularattraktion in beiden die nämliche. Man kann durch Berechnung der Temperatur, für welche $\gamma = 0$ wird, die kritische Temperatur oft sehr annähernd ermitteln.[4]) Man hat z. B. für Benzol[5])

80°	$\gamma = 0{,}0205$	200°	$\gamma = 0{,}00731$
100°	$\gamma = 0{,}0135$	250°	$\gamma = 0{,}00262$

Durch Extrapolation aus diesen Werten wird $\gamma = 0$ für etwa 290° C, während anderweitig $\tau = 296°$ gefunden ist.

---

[1]) ϱ und h werden oft in Millimetern gemessen, dann wird der Wert von γ 100 mal größer. Eine Korrektion an obiger Rechnung ergibt sich durch Berücksichtigung des im Meniskus noch enthaltenen Wassers, wodurch γ etwas kleiner = 0,0743 wird. — [2]) Die kleinste Kapillarkonstante dürfte wohl der flüssige Wasserstoff besitzen. Dieselbe beträgt hier $^1/_{35}$ von derjenigen des Wassers, also etwa 0,002. Dewar, Chem. News **84** 49. — [3]) Grunmach, Verh. Naturf. Ges. **1903** I 12, Drud. Ann. Phys. **3** 660; vgl. auch Pockels, Drud. Ann. Phys. **8** 104. — [4]) Frankenheim, Journ. pr. Chem. **23** 401; Thorpe u. Rücker, Journ. Chem. Soc. **1884** 165; Whatmough, Z. phys. Chem. **39** 129. — [5]) Ramsay u. Shields, Z. phys. Chem. **12** 433.

Für Salzlösungen ist die Kapillarkonstante höher als für reines Wasser, entsprechend der Erhöhung des Binnendruckes. Es wird gefunden z. B. für die normale Lösung von NaCl $\gamma = 0{,}0775$, für die 4fach normale Lösung $\gamma = 0{,}0827$. In Zuckerlösungen ist sie dagegen geringer. In Flüssigkeitsgemischen ist γ oft additiv zu berechnen, oft ergeben sich jedoch Maxima oder Minima bei gewissen Konzentrationsverhältnissen.

Die Kapillarkonstanten reiner Flüssigkeiten sind unter vergleichbaren Umständen, also bei den Siedetemperaturen, von Schiff[1]) eingehend untersucht worden, und es hat sich dabei ergeben, daß dieselben additiv aus gewissen Faktoren berechnet werden können, die den Atomen des Moleküls charakteristisch sind, ganz analog der Koppschen Berechnungsweise des Atomvolumens (vgl. Nr. 56). Sehr oft, besonders bei stickstoffhaltigen Substanzen, machen sich konstitutive Einflüsse geltend, welche Ausnahmen bedingen.

109. Volumen der Flüssigkeiten. Die Flüssigkeit mit dem höchsten spezifischen Gewicht ist Quecksilber (13,59545 bei 0°), abgesehen von anderen erst bei sehr hohen Temperaturen flüssigen Metallen. Andere reine Flüssigkeiten, wie z. B. Methylenjodid, erreichen höchstens Dichten von 3,35, Lösungen fester Stoffe in solchen Dichten bis 4,5. Bei gewöhnlicher Temperatur dürfte die leichteste Flüssigkeit wohl Butylen (d = 0,635) sein, der flüssige Wasserstoff soll allerdings bei —238° die geringe Dichte 0,068 besitzen.[2])

Ebenso wie in den Gasen wird auch in den Flüssigkeiten nicht das gesamte Volumen durch die Moleküle ausgefüllt, wenn auch hier die Zwischenräume erheblich kleiner sind. Eine annähernde Berechnung des von den Molekülen eingenommenen Raumanteiles ist in folgender Weise möglich: I. Die Konstante b der van der Waalsschen Gleichung stellt das Vierfache des wahren Volumens der Moleküle dar, denn wenn in einem Raume ein Molekül vorhanden ist, so kann das Zentrum eines zweiten nicht mehr jeden beliebigen Platz im Raume einnehmen, sondern ist in einem Bezirk $\frac{4}{3}(2\varrho)^3\pi = 8\,v$ des andern Moleküls nicht existenzfähig, indem es von dessen Zentrum mindestens um 2ϱ entfernt bleiben muß. Da aber bei Beziehung von Molekül I auf II und von II auf I der gewissermaßen von dem Molekül für sich allein beanspruchte Raum doppelt gerechnet wird, so ist derselbe nur $= 4\,v$ anzusetzen.

Wir fanden früher (Nr. 96) die Beziehung $\varphi = 3b$. Für Wasser haben wir dann, da $\varphi = \frac{0{,}053}{18} \cdot 1000 = 2{,}95$ ccm für 1 gr Substanz, $b = 0{,}983$, also für das wahre Volumen der Wassermoleküle 0,246 cm³ bei der kritischen Temperatur.

II. Einen andern Weg schlugen Dieterici[3]) und Roslington Milner[4]) ein. Die Wassermoleküle stehen im Dampfraum unter dem (Dampf-)Drucke p_a, im Innern der Flüssigkeit unter dem (Binnen-)Drucke p_i. Diese beiden Drucke sollten gemäß der van der Waalsschen Gleichung zu den entsprechenden Volumina in der Beziehung stehen $p(v-b) = RT$, woraus $dp = RT\frac{dv}{(v-b)^2}$. Die Verdampfungswärme L ist nun die Arbeitsleistung, um das Grammmolekül vom Volumen v_i im flüssigen auf das Volumen v_a im Gaszustande zu überführen, also

$$L = \int_{v_i}^{v_a} v \,.\, dp = RT\int_{v_i}^{v_a} v \,.\, \frac{dv}{(v-b)^2}$$

$$= RT\left(\log\frac{v_a - b}{v_i - b} + \frac{b}{v_i - b} - \frac{b}{v_a - b}\right)$$

Für 1 gr Wasser haben wir bei 0° $L = 600$ cal, $v_a = 204680$ cm³, $v_i = 1$, woraus dann $b = 0{,}84$ berechnet wird und das wahre Volumen der Moleküle = 0,21.

Der von den Wassermolekülen tatsächlich eingenommene Bruchteil des Volumens beträgt somit etwa 0,2. Es sei dazu bemerkt, daß bei enger Packung ein Raum zu 0,81, bei loser Packung zu 0,52 durch Kugeln erfüllt wird. Die Wassermoleküle hätten demnach noch bedeutenden Spielraum übrig.

[1]) Schiff, Lieb. Ann. **223** 47; früher von Mendejeff, Compt. Rend. **50** 52, **51** 97. — [2]) Dewar, Chem. Soc. Journ. **1898** 528. — [3]) Dieterici, Wied. Ann. **66** 826. — [4]) Roslington Milner, Phil. Mag. (5) **43** 291.

Das Wasser hat bekanntlich bei etwa 4° ein Dichtemaximum infolge des mit der Temperatur fortschreitenden Zerfalles der polymeren Moleküle, der mit Volumverminderung verbunden ist. Von 0° bis 100° Celsius beträgt die gesamte Volumzunahme etwa 4%.

Das Volumen der Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur im allgemeinen zu. Man hat z. B. folgende Ausdehnungskoeffizienten:

Äther	0,001617	Schwefelkohlenstoff	0,001197
Alkohol	0,001101	Wasser bei 20°	0,000021
		100°	0,00079

Die Volumina verschiedener Flüssigkeiten beim Siedepunkt, d. h. also in vergleichbaren Zuständen, sind von Kopp[1]) und andern studiert worden (vgl. Nr. 56). Er bemerkte, daß auch hier das Volumen des Moleküls additiv aus charakteristischen Atomfaktoren zusammengesetzt ist. Man hat z. B. für

C = 11 Cl = 22,8
O = 12,2 Br = 27,8
H = 5.3

und daraus: Aceton C_3H_6O = 78,2 und Dichte = 0,742 (beob. 0,75)
Chlor Cl_2 = 45,6 und Dichte = 1,55 (beob. 1,56)

Doppelbindungen vergrößern das Volumen, und ebenso ist dies je nach den Bindungen des Sauerstoffs von konstitutiven Einflüssen abhängig.

In ganz analoger Weise sind natürlich die ebenfalls vergleichbaren kritischen Volumina additiv annähernd zu berechnen, unterliegen aber auch ebenso den Einflüssen des molekularen Aufbaues.

110. **Spezifische Wärme der Flüssigkeiten.** Da bei der Erwärmung eine Volumausdehnung stattfindet und folglich Arbeit gegen die Molekularattraktion geleistet werden muß (vgl. Nr. 107 V), so ist die spezifische Wärme einer Substanz im flüssigen Zustande größer als im gasförmigen.

Man kann diese Arbeit beim Siedepunkt berechnen, da hier die Verdampfungswärme als das Wärmeäquivalent derselben angesehen werden kann; es ist dann $L = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$. Da nun das Dampfvolumen sehr groß ist gegen das Volumen der Flüssigkeit, so folgt: $L = a \cdot \left(\frac{1}{v_{fl}}\right)$ oder $a = L \cdot v_{fl}$. Wenn nun bei Erwärmung um 1% eine Ausdehnung um das Volumen x stattfindet, so ist die Arbeitsleistung $\frac{x}{v_{fl}} \cdot a$ oder, da $\frac{x}{v_{fl}}$ den Ausdehnungskoeffizienten α darstellt: $\alpha \cdot L$. Die spezifische Wärme im flüssigen Zustande kann somit annähernd aus derjenigen des gasförmigen Zustandes (C_v) berechnet werden. Man hat

	α	L	C_v	C_{fl} ber.	C_{fl} gefd.
Quecksilber	0,00026	62	0,0149	0,031	0,033
Äther	0,0017	90	0,428	0,581	0,547
Wasser	0,00079	537	0,879	0,743	1,010
Brom	0,00111	45	0,055	0,106	0,111
Stickstoff[2])	0,00558	48	0,178	0,439	0,430

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen gut, besonders beim Wasser aber läßt sie zu wünschen übrig, weil die spezifische Wärme hier die Dissoziationswärme der polymeren Moleküle einschließt.

Die spezifische Wärme beträgt unterhalb des Siedepunktes für die meisten Flüssigkeiten etwa 0,5—07, für Wasser ist sie mit dem Werte von nahezu 1 am größten. Nur Gemische von Wasser und Alkohol weisen höhere Werte auf (20% Methylalkohol 1,073, 20% Äthylalkohol 1,046), sowie flüssiger H_2 (= 6).

[1]) Kopp, Lieb. Ann. **41** 79, **96** 153. 303. — [2]) Alt, Drud. Ann. **13** 1020, Phys. Z. **6** 346.

Mit steigender Temperatur pflegt die spezifische Wärme stark zuzunehmen. Für Wasser[1]) hat man z. B.

0°	1,0075	100°	1,0086	300°	1,1538
15°	0,9987	180°	1,0468		
30°	0,9971	260°	1,1115		

Bei 25—30° haben die Werte ein Minimum.

Stöchiometrische Beziehungen zur Natur der Flüssigkeit suchte zuerst Reis[2]) aufzustellen, vollständiger untersuchte diese Frage besonders Schiff.[3]) Es ergab sich, daß isomere Substanzen meist gleiche Wärmekapazitäten besitzen, und daß die Werte für homologe Reihen gesetzmäßig ansteigen. Die Berechnung aus einzelnen, den Atomen charakteristischen Faktoren ist jedoch nur unsicher, da konstitutive Einflüsse nicht selten sind.

Für die Elemente im flüssigen Zustande trifft das Gesetz von Dulong und Petit nahe zu. So ist für flüssigen

Wasserstoff	spez. W. = 6	Produkt = 6
Sauerstoff	„ „ = 0,374	„ = 5,98
Stickstoff	„ „ = 0,430	„ = 6,02

Eine theoretische Ableitung, daß für flüssige Elemente C = 3R sein muß, gibt Mie.[4])

111. **Innere Reibung der Flüssigkeiten.** Die experimentelle Bestimmung derselben kann am besten geschehen durch Messung der Ausflußgeschwindigkeit aus Kapillarrohren[5]). Theoretische Untersuchungen wurden besonders von Poiseuille[6]) ausgeführt.

Für Wasser beträgt die innere Reibung 0,0000137 $\frac{gr}{cm^2}$

Quecksilber	0,0000163
Öl	0,0010000
Glyzerin	0,0023800

Gesetzmäßige Beziehungen zur Natur der Flüssigkeit stellten Graham[7]) sowie Pribram und Handl[8]) auf. Im allgemeinen nimmt die Reibung mit dem Molekulargewicht zu, in homologen Reihen demselben direkt proportional.

Mit steigender Temperatur nimmt die Reibung erheblich ab[9]). Man hat bei Wasser z. B. folgende Vergleichswerte:

bei 0°	100	60°	27
20°	56	100°	20
40°	37		

5. Kapitel.

Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand.

112. **Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur.** Wie bereits in Nr. 105 auseinandergesetzt wurde, besteht ein kinetisches Gleichgewicht zwischen den aus der Flüssigkeit in den Dampfraum austretenden und den aus letzterem wieder kondensierten Molekülen, das sich mit zunehmender Temperatur in dem Sinne verschiebt, daß die Konzentration und mithin der Druck im Dampfraum größer wird.

---

[1]) Dieterici, Drud. Ann. 16 593. — [2]) Reis, Wied. Ann. 13 447. — [3]) Schiff, Lieb. Ann. 234 300, Z. phys. Chem. 1 376. — [4]) Mie, Drud. Ann. Phys. 11 657. — [5]) Hagen, Pogg. Ann. 46 437; Ostwald, Z. phys. Chem. 1 285. — [6]) Poiseuille, Pogg. Ann. 58 424. — [7]) Graham, Lieb. Ann. 123 90. — [8]) Pribram u Handl, Monh. Chem. 2 643. — [9]) Graetz, Wied. Ann. Phys. 24 25.

Experimentelle Bestimmungen des Zusammenhanges zwischen Dampfdruck und Temperatur sind nach folgenden Methoden angestellt worden.

1. Es wird die Temperatur bestimmt, wo der Dampfdruck einem bestimmten äußeren Drucke gleich wird, d. h. wo die Flüssigkeit beginnt zu sieden. (Dynamische Methode.[1])

2. Es wird der Dampfdruck bei bestimmter Temperatur manometrisch gemessen. (Statische Methode.[2])

3. Es wird der Dampfdruck durch Absaugen des Dampfes bei bestimmter Temperatur und chemische Analyse der vorhandenen Konzentration ermittelt. Bei niederen Temperaturen gestattet diese Methode die Messung sehr kleiner Dampfdrucke, z. B. von HCl in wässriger Lösung bis zu 0,001 mm.[3])

Formeln, welche die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur darstellen sollen, sind teils auf theoretischer Grundlage, teils als empirische Interpolationsformeln von verschiedenen Seiten aufgestellt worden. Dieselben haben zumeist die Form[4])

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

oder eine einfachere Gestalt:[5])

$$\log p = A - \frac{B}{T}$$

wo dann $A = \log \pi$ (π = kritischer Druck) zu setzen ist und

$$\log p = \log \pi + 3{,}214\left(1 - \frac{\tau}{T}\right) \text{ wird.}$$

Nach Nernst[6]) trifft aber die Annahme von van der Waals nicht zu, daß hier der Zahlenfaktor 3,214 für alle Substanzen universell gültig sei, sondern es ist z. B. zu setzen für

Alhohol	4,05	Wasserstoff	1,83
Äther	3,15	Sauerstoff	2,53

Nernst selbst stellt eine erweiterte Formel auf

$$\log p = A - \frac{B}{T} + C \log T - DT,$$

wo die Koeffizienten theoretisch bestimmte Werte haben.[7])

Die Formeln gehen sämtlich aus von der Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf den Verdampfungsvorgang und der dadurch gegebenen Beziehung zwischen dem Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ und der Verdampfungswärme. Verschiedene Wege werden dann eingeschlagen, um das Volumen des Dampfes und die Verdampfungswärme als Funktionen der Temperatur darzustellen.

Eine Prüfung der Formeln z. B. für Wasser ergibt folgende Tabelle der Dampfdrucke in mm Hg:

	Experimentelle Resultate				Theoretisch berechnet	
	Ramsay[8]) u. Young	Battelli[9])	Regnault und andere	Chas. T. Knipp[10])	Juliusburger	Dieterici
100°	·		760			
150°	3568	3578	3532	3600	3540	3550
200°	11625	11625	11360	11780	11580	11550
250°	29734	29951	30020	31050	30430	29985
300°		67620	6˙511	67650	66040	65900
350°		126924	127150	135300	127430	127660

[1]) Über die experimentelle Durchbildung vgl. besonders Kahlbaum, Ber. Chem. Ges. **16** 2476 ff.; Ramsay u. Young, Phil. Trans. **1884** **1** 37. — [2]) Vgl. Tammann, Wied. Ann. **32** 683. — [3]) Vgl. Gahl, Z. phys. Chem. **33** 178. — [4]) Kirchhoff, Pogg. Ann. **104** 612; Rankine, Phil. Mag. (4) **31** 200; Hertz, Wied. Ann. **17** 193, **13** 198; Juliusburger, Drud. Ann. **3** 618. — [5]) van der Waals, Continuité ect. p. 147; Dieterici, Drud. Ann. **15** 860. — [6]) Nernst, Götting. Nachr. **1906** 1. — [7]) Vgl. auch Bingham, Journ. Chem. Soc. **28** 717. — [8]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **183** 107. — [9]) Battelli, Mem. di Torino (2) **43** 63. — [10]) Chas. T. Knipp, Phys. Rev. **11** 129.

Für die Konstanten der dreigliedrigen Formel ist nach Juliusburger eingesetzt

$A = 9,3002742 \qquad B = 2113,24 \qquad C = 0,287710$

für die der zweigliedrigen Formel nach Dieterici

$A = 8,3966 \qquad B = 2050$

Die Übereinstimmung der Rechnung mit den gefundenen Werten ist durchaus befriedigend, zumal bei der Unsicherheit der letzeren. Die von Nernst angegebene Formel liefert etwas abweichende Werte:

250° 32300
300° 81700

Dies ist erklärlich, da ihre Konstanten theoretisch entwickelt und nicht empirisch dem Versuchsmaterial angepaßt sind, wie bei den andern Formeln, und da die theoretische Herleitung noch der Korrektionen für die Polymerisation usw. bedarf.

Eine weitere Möglichkeit, den Dampfdruck einer Flüssigkeit zu berechnen, wird durch die Regel der übereinstimmenden Zustände (vgl. Nr. 99) gegeben und beruht auf der Tatsache, daß die Dampfdruckkurven ähnlicher Stoffe gleichmäßig verlaufen [1]) und daß folglich daß Verhältnis der Dampfdrucke bei allen Temperaturen konstant bleibt oder umgekehrt das Verhältnis der zu einem bestimmten Druck gehörigen absoluten Siedetemperaturen:

Druck	Wasser	Alkohol	Verh.	Schwefel-kohlenstoff	1 Verh.	2 Verh.
500 mm	361,7°	341,0°	1,064	306,7°	1,179	
600 mm	366,5°	344,8°	1,063	312,1°	1,174	5
700 mm	370,7°	349,2°	1,062	316,7°	1,170	4
800 mm	374,4°	351,8°	1,064	320,8°	1,166	4
900 mm	377,8°	355,5°	1,063	324,5°	1,161	5

Man ersieht hieraus, daß die zu einem bestimmten Drucke gehörigen absoluten Siedetemperaturen von Alkohol und Wasser stets im Verhältnis 1,063 stehen, kann also die Siedetemperaturen der einen Substanz berechnen, wenn man die der andern kennt. Bei chemisch weniger ähnlichen Stoffen, z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, ist das Verhältnis zwar nicht konstant, ändert sich aber in gesetzmäßiger Weise, so daß auch hier eine Berechnung möglich wird.

Die Dampfdruckkurve stellte die kontinuierliche Folge der Wertenpaare von p und T dar, bei welchen ein Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf besteht. Wird für eine bestimmte Temporatur der Druck vergrößert, so wird aller Dampf kondensiert, wird der Druck verkleinert, so wird die gesamte Flüssigkeit verdampft. Die Dampfdruckkurve beginnt bei der tiefsten Temperatur, bei der Wasser neben Dampf existieren kann, d. h. bei 0° C. [2]). Eine Verlängerung unter diesen Punkt hinaus ist theoretisch möglich und würde im Punkte $T = 0$, $p = 0$ enden. Dieselbe kann infolge der Möglichkeit, Wasser zu unterkühlen, auch ein gewisses Stück praktisch realisiert werden (vgl. Nr. 126). Die Kurve verläuft, indem ihre Krümmung nach oben stärker wird, d. h. indem der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ wächst. Im kritischen Punkt wird $\frac{dp}{dT} = \infty$, d. h. die Kurve steigt dort senkrecht an, und bei höheren Temperaturen existiert kein Druck mehr, welcher ein Gleichgewicht herstellen könnte.

Die Dampfdruckkurve gibt naturgemäß auch den Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt und dem Druck. Das Wasser siedet unter dem normalen Druck von 760 mm bekanntlich bei 100° C. Folgende Tabelle gibt die Drucke wieder, unter denen es bei andern Temperaturen zum Sieden kommt [3]).

[1]) vgl. Nernst, Gött. Nachr. 1906 1. — [2]) Genauer genommen bei 0,0075° Cels. (vgl. Nr. 126). — [3]) Vgl. auch die Tab. S. 102.

0°	4,57 mm	50°	91,98 mm	99,927°	758 mm
10°	9,14	60°	148,88	99,963°	759
20°	17,36	70°	233,31	100°	760
30°	31,51	80°	354,87	100,037°	761
40°	54,87	90°	525,47	100,073°	762

Aus der Ähnlichkeit der Dampfdruckkurven folgt, daß die prozentuale Zunahme der (absolut gerechneten) Siedetemperatur mit dem Druck für alle Substanzen nahezu die gleiche ist.[1]) Man hat z. B. für Wasser (s. oben) die Differenzen von 0,037° für Druckänderungen von 1 mm, also da T = 373, die Zunahme für T von 0,0100%. In gleicher Weise findet man für Hg 0,0122%, C_6H_6 0,0122%, $C_2H_5 . OH$ 0,0096% für Druckänderungen von 1 mm.[2])

Bemerkenswert ist noch die von Guldberg[3]) gefundene Regelmäßigkeit, daß — in absoluter Zählung — die Siedetemperatur gewöhnlich $^2/_3$ der kritischen Temperatur beträgt. Man hat:

$C_4H_{10}O$	τ 467	T 308	Verh. 0,66
C_2H_5OH	τ 516	T 351	„ 0,68
CH_3COOH	τ 595	T 391	„ 0,66
H_2O	τ 637	T 373	„ 0,59
O_2	τ 155	T 92	„ 0,60
N_2	τ 196	T 127	„ 0,65

113. Stöchiometrische Regeln für die Siedetemperaturen.

Von Kopp[4]) wurde bemerkt, daß die Siedepunkte in homologen Reihen regelmäßig ansteigen, daß dieselben z. B. für Äthylester durchweg um 19° höher liegen, als für die entsprechenden Methylester. Auch für die Glieder homologer Säurereihen erhöht der Eintritt von CH_2 den Siedepunkt etwa um den gleichen Betrag. Man hat z. B. für die Fettsäuren:

$C_2H_4O_2$	118° C.	$C_5H_{10}O_2$	184° C.
$C_3H_6O_2$	141	$C_6H_{12}O_2$	204
$C_4H_8O_2$	163	$C_7H_{14}O_2$	220 usw.

Es wurde versucht, ebenso wie für Molekularvolumen und Refraktionsvermögen (vgl. Nr. 109 und Nr. 64) Atomfaktoren zu ermitteln, deren Addition dann den für das betr. Molekül gültigen Betrag ergibt. Da man hat für

H_2	SP 35°	J_2	SP 457°
Br_2	336°	O_2	92°

so berechnet sich für HBr: $SP = \frac{35 + 336}{2} = 185°$ (gefd. 200°), für HJ : $SP = \frac{35 + 457}{2} = 246°$ (gefd. 248°).

Für Wasser findet man so freilich: $SP = 35 + \frac{92}{2} = 80°$, während 373° gefunden wird.

Vernon[5]) macht nun darauf aufmerksam, daß der Siedepunkt mit dem Molekulargewicht ansteigt, und zwar bei Verdoppelung desselben etwa um 100°. So findet

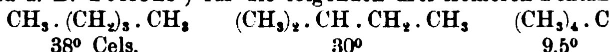
C_2H_4	bei — 105° Cels	C_8H_{16}	bei 126° Cels.
C_4H_8	„ — 5° „	$C_{16}H_{32}$	„ 274° „

Der Siedepunkt des Wassers liegt etwa 300° zu hoch, was also auf dreimalige Polymerisation, d. h. die Molekularformel $(H_2O)_3$ schließen läßt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für die Essigsäure. Das derselben isomere Methylformiat siedet bei 32,5° Cels., während das der doppelten Formel entsprechende Methyloxalat bei 164,2° siedet. Da der Siedepunkt der

[1]) Crafts, Ber. Chem. Ges. 20 709. — [2]) Streng genommen müßte nicht überall die gleiche Druckänderung 1 mm, sondern entsprechende Bruchteile des kritischen Druckes zugrunde gelegt werden. Dann würden mit der für Wasser gefundenen Zahl 0,01% vergleichbar die Zahlen für Benzol 0,0294, Alkohol 0,0302. Das Wasser würde also eine Ausnahmestellung, wie auch sonst, einnehmen, dagegen würden die andern Stoffe besser übereinstimmende Zahlen ergeben. — [3]) Guldberg, Z. phys. Chem. 5 374. — [4]) Kopp, Lieb. Ann. 41 86 169, 96 1; auch Linnemann, Lieb. Ann. 162 39; S. Young, Journ. Chem. Phys. 3 245. — [5]) Vernon, Chem. News 64 54.

Essigsäure bei 118° liegt, so muß auf Polymerisation derselben geschlossen werden, was ja auch andere Überlegungen bestätigen.

Die Koppsche Regel besitzt nur sehr beschränkte Gültigkeit, da konstitutive Einflüsse sich stark geltend machen. Isomere haben nur dann gleiche Siedepunkte, wenn sie ähnlich gebaut sind, andernfalls liegt der Siedepunkt des Moleküls mit geschlossener Anordnung tiefer.[1]) So fand z. B. Tollens[2]) für die folgenden drei isomeren Pentane die Siedepunkte:



$CH_3.(CH_2)_3.CH_3$	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_3$	$(CH_3)_4.C$
38° Cels.	30°	9,5°

Von Orme Masson[3]) wurde theoretisch die Beziehung abgeleitet, daß der Siedepunkt (in absoluter Zählung) proportional sei dem Molekularvolumen der Flüssigkeit bei dieser Temperatur, doch kann dieselbe keinen Anspruch auf allgemeinere Gültigkeit erheben, da wir für den Quotienten : Siedetemperatur : Molekularvolumen z. B. folgende Zahlen erhalten:

H_2O	19,8	C_2H_5OH	5,6	C_6H_6	3,7	$C_{10}H_8$	3,3
CH_3COOH	6,14	$C_4H_{10}O$	2,9	O_2	3,8	C_6H_7N	4,3

Allgemeinere Gültigkeit hat die Regel, daß die unter erheblicher Wärmeentwicklung entstehenden (exothermischen) Verbindungen höher sieden, als die endothermischen. Die Begründung derselben ergibt sich aus den Betrachtungen von Richards (vgl. Nr. 55).

114. **Verdampfungswärme.** Wenn eine Flüssigkeitsmenge bei der Temperatur T verdampft wird, so muß ihr eine Wärmemenge — die Verdampfungswärme — l zugeführt werden, die hierbei eine gewisse mechanische Arbeit leisten kann. Diese Arbeit tritt zutage als Überwindung des Druckes bei der Ausdehnung von Flüssigkeitsvolumen auf das entsprechende Dampfvolumen p und ist somit $= p\,(v_D - v_F)$. Verdampfen wir bei der etwas höheren Temperatur $T + dT$ und dem entsprechenden Drucke $p + dp$, so ist der Mehrbetrag an Arbeitsleistung gegen den Druck $dp\,(v_D - v_F)$. Die Wärme muß aber jetzt auch bei der Zuführung eine höhere Temperatur haben, nämlich $T + dT$, und kann also gegenüber derselben Wärmemenge[4]) im obigen Falle den um $\frac{l}{T}\,dT$ größeren Betrag an Arbeit leisten. Es ergibt sich daher die von Thomson[5]) und Clausius[6]) unabhängig voneinander aufgestellte Gleichung:

$$dp\,(v_D - v_F) = \frac{l}{T}\,dT$$

die nur eine einfache Anwendung des II. Hauptsatzes darstellt.

Wir haben z. B. für 1 gr Wasser folgende Zahlen einzusetzen $v_D = 1{,}658$ Liter, $v_F = 0{,}001$ Liter $\frac{dp}{dT} = 27{,}17$ mm pro $1° = 0{,}03570$ Atm., mithin also:

$$l = 0{,}03570 \,.\, 373 \,.\, (1{,}658 - 0{,}001) \text{ Liter Atm.}$$
$$= 22{,}065 \text{ Liter Atm. } 24{,}25 = 535{,}1 \text{ cal}$$

Gefunden wird 535,9 cal in sehr guter Übereinstimmung.

Wenn für den Dampf das Gesetz von Boyle-Gay Lussac als gültig angenommen wird, was freilich nicht immer ganz den Tatsachen entspricht[7]), so gilt: $v_D \,.\, p = RT$, und für die molekulare Verdampfungswärme L hat man

$$L = \frac{dp}{dT}\,T\,\frac{RT}{p} = 1{,}991 \,.\, T^2\,\frac{d \log nat\, p}{dT}$$

---

[1]) Naumann, Ber. Chem. Ges. **7** 173; Earp, Phil. Mag. (5) **35** 458. — [2]) Tollens, Ber. Chem. Ges. **2** 83. — [3]) Orme Masson, Z. phys. Chem. **6** 595. — [4]) Die Verdampfungswärme ist hier freilich $Q + dQ$, d. h. um unendlich wenig größer. Wir können aber stets das Differential neben der Größe selbst vernachlässigen. — [5]) Clausius, Pogg. Ann. **81** 168. — [6]) Thomson. Phil. Mag. **37** 123, Pogg. Ann. **81** 163. — [7]) Das Volumen von 1 gr.mol Wasserdampf bei 100° beträgt infolge der Polymerisation nur 29,8 Liter, statt des theoretischen Wertes 30,6 Liter (vgl. Nr. 87).

indem v_F stets neben v_D zu vernachlässigen sein wird. Nehmen wir weiter in einem kleinen Intervalle L als konstant an, so wird durch Integration

$$L = 1{,}991 \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \text{nat} \cdot \frac{p_2}{p_1}$$

Wir haben z. B. für Benzol:

$$T_1 = 20 + 273^0 \qquad p_1 = 75{,}0 \text{ mm Hg}$$
$$T_2 = 30 + 273^0 \qquad p_2 = 118{,}0 \text{ mm Hg}$$

und finden L = 7560 cal für 25° Cels., während 7220 cal gefunden wurden.[1]) Für Wasser ergibt diese Formel kein befriedigendes Resultat aus dem oben erwähnten Grunde.

Von Nernst[2]) ist auf theoretischer Grundlage diese Formel erweitert zu:

$$L = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\left[\log \text{nat} \frac{p_2}{p_1}\right]\left(1 - \frac{p}{\pi}\right)$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen stimmen mit der Beobachtung meist gut überein. Es wird gefunden

für N_2	1386	cal	(beob. 1334)
„ O_2	1660	„	(„ 1629)
„ CS_2	6490	„	(„ 6384)
„ $C_4H_{10}O$	6440	„	(„ 6650)
„ C_6H_6	7490	„	(„ 7220)

Von Bakker[3]) ist auf Grund der Theorie kapillarer Erscheinungen eine Formel gegeben, die von Fuchs[4]) in folgender Weise einfacher abgeleitet wurde. Kondensiert sich der Dampf, so wird die Verdampfungswärme frei als Äquivalent der bei der Volumverminderung vom äußeren Druck und von der Molekularattraktion geleisteten Arbeit.[5]) Der erste Teil der Arbeit beträgt $p\left(v_D - v_F\right)$ oder, da pv_F zu vernachlässigen, $pv_D = RT$.

Der zweite Teil beträgt (vgl. Nr. 94) $\frac{a}{v_F} - \frac{a}{v_D}$ oder da v_D groß gegen v_F allein $\frac{a}{v_F}$

Wir haben nun (aus Nr. 96) die Beziehung $a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \tau^2}{\pi}$ und folglich:

$$L = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \tau^2}{\pi v_F} + RT$$

Für Äther wird z. B dann: $L = \frac{27}{64} \frac{(0{,}0821 \,.\, 467)^2}{36 \,.\, 0{,}00144 \,.\, 74} + 0{,}0821 \,.\, 308$ Liter Atm.

$= 180{,}2 + 25{,}3$ Liter Atm. oder 4980 cal.

Gefunden wird 6650 cal.

Hierbei ist indessen nicht berücksichtigt, daß der angegebene Wert für a sich auf die kritische Temperatur bezieht und daß a nach unserer Annahme (vgl. Nr. 93) der Temperatur umgekehrt proportional ist. Wir hätten dann das entsprechende Glied mit $\frac{\tau}{T}$ zu multiplizieren und kämen somit für

$$\text{Äther auf } L = 180 \cdot \frac{467}{308} + 25{,}3 \text{ Liter Atm.} = 7200 \text{ cal}$$

was dem beobachteten Werte näher kommt. Daß noch eine Abweichung vorhanden ist, beweist, daß unsere Annahme über die Abhängigkeit der Größe a von der Temperatur nicht streng richtig sein wird.

115. **Regel von Trouton und Despretz.** Da für übereinstimmende Zustände, also auch in gewisser Annäherung für die Siedetemperaturen die Ausdrücke $\frac{dp}{p}$ und $\frac{dT}{T}$ für alle Substanzen gleich sein sollen, kann die Formel für die Verdampfungswärme

---

[1]) Griffiths u. Marshall, Phil. Mag. (5) **41** 1. — [2]) Nernst, Gött. Nachr. 1906 1. — [3]) Bakker, Z. phys. Chem. **10** 561 **12** 671 **14** 669; Drud. Ann. **9** 1128. — [4]) Fuchs, Exner. Rep. **26** 345. — [5]) Diese letztere kommt bei der Ableitung der Thomsonschen Formel nicht in Betracht, da sie in beiden verglichenen Fällen dieselbe ist. Um die Darstellung zu vereinfachen, wurde sie dort von vornherein unberücksichtigt gelassen.

$$\frac{L}{T} = \frac{dp}{p} \frac{T}{dT} \cdot R$$

auch einfacher $\frac{L}{T} = \text{Const.}$ geschrieben werden, d. h. die molekulare Verdampfungswärme ist der absoluten Siedetemperatur proportional.

Diese von Despretz[1]) und Trouton[2]) rein empirisch aufgestellte Regel trifft in vielen Fällen mit großer Annäherung zu:

	L	T	L/T
C_6H_6	7220	353	20,5
$C_6H_5CH_3$	7090	384	20,8
Br_2	7900	335	20,9
$C_4H_{10}O$	6650	308	21,6
H_2O	9650	373	25,9
C_2H_5OH	9950	351	28,4
CH_3COOH	5380	392	13,8
$HCOOH$	4770	373	12,8

Bei den Stoffen, wo die Flüssigkeit polymerisiert ist, muß ein Mehrbetrag von Wärme zur Dissoziation der Polymeren aufgewendet werden, die Verdampfungswärme und somit der Quotient L/T wird demnach anomal groß sein (H_2O, C_2H_5OH). Ist aber der Dampf verhältnismäßig stark polymerisiert, so ist das Produkt pv zu klein, mithin R hier kleiner als gewöhnlich, und sonach auch die Konstante der Troutonschen Formel (CH_3COOH und $HCOOH$).

Nernst[3]) bemerkt, daß eine bessere Übereinstimmung erzielt wird, wenn anstatt des Ausdruckes $\frac{L}{T}$ die Größe $\frac{L}{T \log T}$ in Vergleich gezogen wird.

	L	T	L/T	L/T logT
N_2	1331	77,5	17,2	9,1
O_2	1630	90,6	18,0	9,2
$C_4H_{10}O$	6650	308	21,6	8,8

In andern Fällen freilich sind die Troutonschen Koeffizienten gleichmäßiger, denn wir haben im Vergleich zu diesen Zahlen

$C_6H_5CH_3$	7990	384	20,8	8,0
Br_2	7000	335	20,9	8,3

Bingham[4]) glaubt sehr gute Übereinstimmung zu erhalten durch die Beziehung:

$$\frac{\lambda}{T} = 17 + 0,011\ T$$

116. Änderung der Verdampfungswärme mit der Temperatur. Für die Abhängigkeit der Umwandlungswärmen von der Temperatur haben wir in Nr. 23 ganz allgemein die Formel abgeleitet:

$$\frac{dQ}{dT} = c_2 - c_1$$

wo c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen im ersten und zweiten Aggregatzustand bedeuten, hier im gasförmigen und flüssigen. Im gasförmigen Zustande haben wir nun aber zwei spezifische Wärmen (c_v und c_p) und da sehr oft nicht die richtige von den beiden eingesetzt wird, scheint es erforderlich, hier eine spezielle Ableitung der Beziehung zu geben.

Um 1 gr.mol Wasser von 100° in Dampf von 101° und 1 Atm. Druck zu überführen, haben wir zwei Wege:

1) Das Wasser wird bei 100° und 1 Atm. verdampft, und dann wird der Dampf bei konstantem Drucke auf 101° erwärmt. Die erforderliche Wärmezufuhr beträgt:

$$L = 18 . 535,9 \text{ cal} + CpdT = 0,48 . 18 = 8,65 \cdot \text{cal}.$$

---

[1]) Despretz, Ann. Chim. Phys. (1) **24** 323 (1823). — [2]) Trouton, Phil. Mag. (5) **18** 54 (1884); vgl. auch Schiff, Lieb. Ann. **234** 338; de Focrand, Compt. Rend. **132** 879; Luginine, Ann. Chim. Phys. (7) **13** 289. — [3]) Nernst, Gött. Nachr. **1906** 1. — [4]) Bingham, Journ. Ann. Chem. Soc. **28** 723.

2) Das Wasser wird auf 101° erwärmt. Dazu sind erforderlich $c_w . dT = 1{,}014$[1]) .18 cal. Um die Verdampfung zu verhüten, muß aber der Druck auf $p + dp$ erhöht werden, hier auf 1,0365 Atm. Dann wird zur Verdampfung die Wärmemenge $L + dL$ zugeführt, und wir erhalten Dampf von 101° bei dem Druck $p + dp$. Diesen Dampf dilatieren wir bis auf den Druck p. Hierbei findet eine Abkühlung statt, und die derselben entsprechende Wärmemenge $v . dp$ muß nun noch zugeführt werden, um denselben Endzustand wie im vorigen Falle zu erreichen. Wir haben dann den gesamten Wärmeaufwand

$$L + dL + C_w . dT + v . dp.$$

Durch Gleichsetzen mit dem oben gefundenen erhalten wir

$$\frac{dL}{dT} = Cp - C_w - v . \frac{dp}{dT}$$

$$\text{Da nun } Cp - v . \frac{dp}{dT} = Cv\,,$$

$$\text{so wird } \frac{dL}{dT} = C_v - C_w.$$ [2])

Da Cw stets größer ist als Cv, so nimmt die Verdampfungswärme mit steigender Temperatur ab, bis sie beim kritischen Punkt den Wert O erreicht.

Setzen wir obige Formel für Wasser ein: $Cp = 0{,}48 . 18 = 8{,}65$ cal und $C_v = 6{,}65$ cal., ferner $C_w = 1{,}014 . 18 = 18{,}25$ cal, so wird $\frac{dL}{dT} = 6{,}65 - 18{,}25 = -11{,}60$ cal, während experimentell gefunden wurde von Hennig[3]) $-6{,}3 . 18 = -11{,}3$ cal. Die Verdampfungswärme des Wassers nimmt somit (auf 1 gr bezogen) pro Grad Erhöhung der Siedetemperatur ab um 0,68 cal. Dieser Differentialquotient ist übrigens veränderlich mit der Temperatur, er beträgt nach Messungen von Thiesen

bei	0°	0,5446	100°	0,6742
„	80°	0,6423	120°	0,7102

Für die Temperatur von 0° Cels. beträgt die Verdampfungswärme des Wassers etwa 595 cal.[4])

Die Verdampfungswärme schließt den zur Dissoziation polymerer Moleküle erforderlichen Energieaufwand ein. Die Polymerisation nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei einer gewissen Temperatur beendet. Die Verdampfungswärme kann in solchen Fällen ein Minimum zeigen. Man hat z. B. für den Äthylalkohol (pro 1 gr)

bei	0°	l —	220,9 cal
„	10°		211,2 „
„	20°		220,6 „

117. **Spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe.** Der Wasserdampf ist bei 100° gesättigt, d. h. bei jeder isothermen Kompression des Dampfvolumens wird sofort so viel Wasser kondensiert, bis der Druck von 1 Atm. wiederhergestellt ist, da man dann von der Gleichgewichtskurve abgeht in das Existenzgebiet der flüssigen Phase (vgl. Nr. 112 und 126). Wenn man andrerseits bei konstantem Druck von 1 Atm. die Temperatur um 1° erhöht, so geht man auch von der Kurve ab in das Gebiet der gasförmigen Phase, und man muß nachträglich den Druck vergrößern, um auf die Gleichgewichtskurve zurückzugelangen.

---

[1]) Nach Thiesen, Drud. Ann. **9** 80. — [2]) Die Dilatationsarbeit beim 2. Wege wird gewöhnlich vernachlässigt, und dann erhält man die Formel $\frac{dL}{dT} = C_p - C_w$. — [3]) Hennig, Drud. Ann. **21** 849. Die Anwendung der unrichtigen Formel mit Cp würde den von der Beobachtung weit stärker abweichenden Wert — 9,6 cal ergeben. — [4]) Dieterici, Drud. Ann. **16** 907, gibt die empirische Formel für die Verdampfungswärme des Wassers: $r = 594{,}8 - 0{,}559\,t - 0{,}000002243\,t^2$

Als spezifische Wärme des gesättigten Dampfes = h bezeichnet man nun die Wärmemenge, welche dem Dampf von 100° und 1 Atm. zugeführt werden muß, damit er in gesättigten Dampf von 101° und 787,5 mm Druck übergeht.

Die Ableitung eines Ausdruckes für h wird durchsichtiger, wenn wir umgekehrt gesättigten Dampf von 101° in solchen von 100° übergehen lassen. Wir entziehen demselben dann zunächst bei konstantem Volumen die Wärmemenge $C_v \cdot dT$. Dadurch erhalten wir Dampf von 100° bei 787,5 mm Druck, also übersättigten Dampf. Wir lassen denselben bis auf 760 mm Druck expandieren, um zum gewünschten Endzustand zu kommen. Dabei leistet er die Arbeit $v \cdot \frac{dp}{dT} dT$, wo $\frac{dp}{dT}$ durch die Dampfdruckkurve geliefert wird. Diesen Energiebetrag müssen wir ihm zurückgeben, da er sonst unter 100° abgekühlt sein würde. Wir gewinnen also die Wärmemenge:

$$hdT = C_v\, dT - v \frac{dp}{dT} dT.$$

Da nun $L = \frac{dp}{dT} T (v_D - v_F)$ und v_F klein gegen v_D, so wird:

$$v \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T}$$

und

$$h = C_v - \frac{L}{T}$$

Wir gelangen zu demselben Ausdruck, wenn wir in die bekannte Gleichung von Clausius

$$h = C_w + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

die Gleichung aus Nr. 116:

$$\frac{dL}{dT} = C_v - C_w$$

einsetzen.

Diese neue Form der Clausiusschen Gleichung gibt nun zu interessanten Betrachtungen Anlaß, da $\frac{L}{T}$ ja nach der Regel von Trouton nahezu konstant ist. Wir haben (vgl. Nr. 115)

	$\frac{L}{T}$	C_v
H_2O	25,9	6,6
C_6H_6	20,5	27,3
$C_4H_{10}O$	21,6	33,5
C_2H_5OH	28,4	18,8
CH_3COOH	13,8	150,0

Wir können so die spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe sofort berechnen und erhalten z. B. für 1 gr Wasser $h = -\frac{19,3}{18} = -1,07$ (gef. $-1,13$), für 1 gr Äther $h = +\frac{11,9}{74} = +0,161$ (gef. 0,144). In Anbetracht der Schwierigkeit experimenteller Messungen ist diese Übereinstimmung als gut zu bezeichnen.

Es läßt sich also aus C_v und der Troutonschen Konstante sofort ersehen, ob die spezifische Wärme eines gesättigten Dampfes positiv oder negativ sein wird, und ihre Größe ist leicht zu berechnen. Wenn die spezifische Wärme, wie z. B. beim Wasserdampf, negativ ist, so besagt dies also, daß man dem Dampf sogar Wärme zuführen muß, wenn man ihn von 101° in solchen von 100° überführen will, da die bei Abkühlung frei werdende Wärmemenge die für die notwendig Expansion erforderliche Energie nicht zu liefern vermag.

Da C_v mit steigender Temperatur wächst (vgl. Nr. 90) und $\frac{L}{T}$ abnimmt, weil L kleiner und T größer wird, so ist von vornherein zu entnehmen, daß man da, wo h negativ ist, das Zeichen bei einer gewissen Temperatur umkehren muß. Man hat für Wasser[1]:

[1] Nach Versuchen von Hirn, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse 1862 137.

bei 0° h = — 1,908
„ 100° h = — 1,130
„ 200° h = — 0,672

Bei Temperaturen über 520° für Wasser und über 135° für Alkohol wird h in der Tat positiv. Ist h von vornherein positiv, so nimmt sein absoluter Betrag stetig zu. Es ist z. B. für Äther bei

0° h = 0,106
80° h = 0,144
120° h = 0,160.

6. Kapitel.

Fester Aggregatzustand.

118. **Kristallinischer und amorpher Zustand.** In den verdünnten Gasen sind die Moleküle frei beweglich und sie werden hier durch keinerlei Kräfte in irgend einer bestimmten Anordnung oder Entfernung voneinander festgehalten. Die Kapillaritätserscheinungen fehlen deshalb vollständig.

Im flüssigen Zustande sind die Moleküle einander so weit angenähert, daß die Massenanziehung sie in gewisser Entfernung voneinander festhält, ihnen sonst aber völlig freie Bewegung gestattet.

Da die Massenanziehung auf ein Molekül von allen Seiten gleich ist und bei allen Verschiebungen gleich bleibt, so kann sie keine bestimmte Gruppierung der Moleküle bedingen. Die Reibung ist hier freilich größer als im Gaszustande, sie kann sogar solche Beträge erreichen, daß sie die freie Bewegung der Moleküle fast völlig unmöglich macht, und daß die Substanz sich dann scheinbar im festen Zustand befindet, wie z. B. Glas, Pech, Siegellack usw. Dennoch verraten diese Stoffe aber durch langsames Fließen (z. B. Durchbiegen nur an den Enden gestützter Glasrohre usw.) ihren Charakter als Flüssigkeiten, und wenn beim Erwärmen die Molekularbewegung lebhafter wird, so kann die Reibung mehr und mehr überwunden werden, und die Substanz wird leichtflüssig, ohne daß ein bestimmter Schmelzpunkt mit seinen charakteristischen Erscheinungen eine Aggregatzustandsänderung andeutet.

Wenn jedoch außer der Massenanziehung der Moleküle auch die noch ungesättigten Nebenvalenzen derselben ins Spiel treten, so werden die Moleküle in bestimmter geometrischer Anordnung festgehalten, da die Nebenvalenzen ihren festen Sitz an ausgezeichneten Punkten des Moleküls haben.

Sie können dann wohl noch Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen, sind jedoch nicht mehr beliebig gegeneinander verschiebbar, ohne daß das Gefüge der Kristallstruktur zerrissen wird. Die Kraftwirkung der Valenzen ist eine ganz bestimmte, wohl sogar von der Temperatur unabhängige, und sie kann plötzlich überwunden werden, sowie die kinetische Energie der um die Ruhelage schwingenden Moleküle einen ganz bestimmten Betrag erreicht, also bei einer genau bestimmten Schmelztemperatur, gerade wie bei der Siedetemperatur, die kinetische Energie dann zur Überwindung der Massenanziehung hinreicht.

Kühlt man eine Flüssigkeit bis zum Erstarrungspunkte ab, so beginnt die Kristallisation, wenn sich zwei Moleküle gerade in der Lage einander nähern, daß die Nebenvalenzen ins Spiel treten können.

Dies tritt aber meist nicht sofort ein, und deshalb werden oft Unterkühlungen beobachtet, um so leichter, je komplizierter das Molekül aufgebaut ist, also besonders bei organischen Substanzen. Sind dann erst einige Moleküle richtig angeordnet, so ist die Fortsetzung der Kristallisation leichter. Dadurch wird die Erscheinung verständlich, daß die Kristallbildung stets von einer Anzahl von „Keimen“ ausgeht[1]) und daß durch Impfung mit festen Kristallsplittern die Unterkühlung leicht behoben wird. Kann eine Substanz in

[1]) Vgl. besonders Tammann, Z. phys. Chem. **25** 441; Ostwald, ebd. **22** 289; Küster, Z. anorg. Chem. **33** 363.

zwei verschiedenen Molekularanordnungen kristallisieren, so kann die eine oder die andere durch Impfen hervorgerufen werden. Da in beiden Kristallformen die Valenzen in anderer Weise wirksam sind, werden denselben naturgemäß auch verschiedene Schmelzpunkte zukommen. In Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung (Glas, unterkühlter Rohrzucker[1]) schreitet die Kristallisation (Entglasung) infolge der behinderten Bewegungen der Moleküle nur sehr langsam fort.

Man kann also 3 Aggregatzustände in folgender Weise unterscheiden:

I. gasförmiger Zustand ohne gegenseitige Anziehungskräfte der Moleküle;

II. flüssiger oder amorph-fester Zustand mit Massenanziehung der Moleküle, ohne Einfluß auf die Anordnung derselben;

III. fester kristallinischer Zustand mit Massenanziehung und Wirkung von Valenzkräften, welche eine regelmäßige Anordnung der Moleküle bedingen.

Da nun aber Zustand I und II allmählich ineinander übergehen, so schlägt Tammann[2]) vor, diese beiden als den ungeordneten, keine ausgezeichneten Richtungen aufweisenden (isotropen), den III. als den geordneten und in verschiedenen Richtungen verschiedene Eigenschaften zeigenden (anisotropen) Zustand zu bezeichnen.

119. **Kristallsysteme.** Obwohl ein Kristall bei weitgehender Spaltung immer wieder Bruchstücke einer ihm gleichen geometrischen Gestaltung ergibt, so ist doch der Schluß nicht zulässig, daß in letzter Linie auch dem Molekül selbst diese Kristallform eigen sein müsse. Wie bereits Frankenheim[3]) und Sohncke[4]) erwiesen haben, kann man alle Eigenschaften der Kristallstruktur durchaus genügend darstellen, wenn man annimmt, daß Moleküle ganz beliebiger Gestalt in den Punkten eines regelmäßigen Punktsystems (Raumgitters) oder mehrerer solcher ineinander gestellter Gitter angeordnet sind. Besonders von Schoenfließ[5]) ist dann der Nachweis erbracht worden, daß man sämtliche mögliche Kristallstrukturen durch Ineinanderstellungen von 14 Arten parallelepipedischer Raumgitter darstellen kann.

Man unterscheidet 6 Grundformen, aus denen durch Hemiedrie, Tetartoedrie usw. im ganzen 32 verschiedene Kristallsysteme abgeleitet werden.

I. Reguläres System (3 aufeinander senkrechte gleiche Achsen). 5 Gruppen.

II. Hexagonales System (Hauptachse und 3 darauf senkrechte gleiche Nebenachsen, die Winkel von 120° bilden). 11 Gruppen.

III. Tetragonales System (Hauptachse und 2 darauf senkrechte gleiche Nebenachsen, die Winkel von 90° bilden). 6 Gruppen.

IV. Rhombisches System (3 ungleiche, aufeinander senkrechte Achsen). 3 Gruppen.

V. Monoklines System (2 schiefwinklige und 1 auf deren Ebene senkrechte Achsen. Alle 3 Achsen ungleich). 3 Gruppen.

VI. Triklines System (3 zueinander schiefwinklige ungleiche Achsen). 2 Gruppen.

Die mehr oder weniger regelmäßige Gruppierung der Valenzen im Molekül wird in gewisser Beziehung zu dem betreffenden Raumgitter und schließlich zur Form des Kristalles stehen.[6]) Ein asymmetrisches Molekül kann keinen symmetrischen Kristall ergeben, weshalb z. B. alle Stoffe mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen Kristalle mit hemimorphen Flächen bilden. Eine von Retgers[7]) gegebene Zusammenstellung läßt erkennen, daß die Moleküle um so unsymmetrischer werden, je mehr Atome sie enthalten. Dem regulären und hexagonalen System gehörten von den untersuchten Substanzen an:

---

[1]) Siehe Wiechmann, Z. phys. Chem. **20** 628; auch Rose, Pogg. Ann. **103** 111. — [2]) Tammann, Z. f. Elektr. **10** 532. — [3]) Frankenheim, Pogg. Ann. **97** 337. — [4]) Sohncke, ebd. **132** 75, Ergbd. **7** 337, Wied. Ann. **16** 489. — [5]) Schoenfließ, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891. — [6]) Becke, Tschermaks Mitteilg. **10** 414, **12** 256. — [7]) Retgers, Z. phys. Chem. **14** 1; vgl. auch Buys-Ballot, Pogg. Ann. **67** 433.

bei Elementen	85%	bei vieratomigen Verbindungen	40 %
bei zweiatomigen Verbindungen	88%	bei fünfatomigen Verbindungen	50 %
bei dreiatomigen Verbindungen	53%	bei mehratom. anorg. Verbindungen	20 %
		bei organischen Verbindungen	6,5%

während der Rest sich auf die übrigen Systeme mit geringerer Symmetrie verteilt.

Die sämtlichen Eigenschaften der Kristalle haben dem Kristallsystem entsprechende Symmetrieaxen und Ebenen, wie z. B. die Lichtbrechung, Wärmeausdehnung, Kompressibilität, dielektrisches und magnetisches Verhalten usw. Auch die Löslichkeit der Kristalle pflegt nicht an allen Flächen gleich zu sein.

Chemisch analoge Verbindungen haben oft dieselbe Kristallform, sind isomorph. Sie können dann durcheinander kristallisieren, so daß beliebige Moleküle der einen im Gitter durch einzelne Moleküle der andern ersetzt werden können, also Mischkristalle in jedem Zusammensetzungsverhältnis entstehen, So sind z. B. $K_2Mg(SO_4)_2 6H_2O$ und $Rb_2Cd(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ isomorph.

In homologen Reihen verschiebt sich bei gleichbleibender Kristallform das Achsenverhältnis regelmäßig, so daß daraus Schlüsse möglich sind, welche Achse des Moleküls bei der Substitution verändert wird.[1]) Wenn eine Substanz in zwei Systemen kristallisieren kann — dimorph ist —, so bleiben dennoch die Achsenverhältnisse und Achsenwinkel sehr nahe dieselben und konvergieren mit veränderter Temperatur zu einem gemeinsamen Mittelwert bei der Umwandlungstemperatur.

120. **Flüssige Kristalle.** Von Reinitzer[2]) wurde zuerst beobachtet, daß die Tröpfchen des geschmolzenen Cholesterinbenzoates unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung zeigten, also gewisse Anzeichen einer symmetrischen Struktur erkennen ließen. Später wurde dann bei andern Substanzen das gleiche Verhalten beobachtet und näher untersucht[3]).

Tammann glaubt die Erscheinung vollständig durch die Annahme erklären zu können, daß eine Emulsion zweier flüssiger Phasen vorliegt. Daß beim Erwärmen die Erscheinung bei einer ganz bestimmten Temperatur verschwindet, führt Nernst[4]) darauf zurück, daß es eine Emulsion zweier begrenzt mischbarer Tautomerer ist, die bei einer bestimmten Temperatur vollständig mischbar werden.

Die Annahme von Quincke[5]) daß es sich hier um die Emulsion fester Kristalle in einer Flüssigkeit handle, wurde durch die Messung der Dielektrizitätskonstante von Abegg und Seitz[6]) widerlegt.

Eine andere mögliche Erklärungsweise wäre die, daß hier Kristalle vorliegen, in denen die Affinitätskräfte sehr schwach sind und durch die Kapillaritätskräfte überwunden werden, so daß der Kristall nicht starr ist, sondern unter möglichster Beibehaltung der Molekulargruppierung die Kugelform der Flüssigkeiten annimmt.

Die Frage nach der Natur der flüssigen Kristalle muß zurzeit noch als unentschieden bezeichnet werden.

121. **Kinetische Theorie der festen Körper.** Im kristallinischen Zustand werden die Moleküle an einer bestimmten Stelle und in einer bestimmten Lage durch die Wirkung der Nachbarmoleküle festgehalten, können jedoch um diese Ruhelage mehr oder weniger lebhafte Schwingungen ausführen[7]). Daß sie sich hierbei unter Umständen losreißen können, beweist der Umstand, daß allen festen Körpern ein gewisser Dampfdruck gerade wie den Flüssigkeiten zukommt, wenn er auch nur sehr klein ist[8]), und daß an der Grenze zweier

[1]) Vgl. Tutton, Chem. Soc. Trans. **1893** 337, **1894** 628, **1896** 344. — [2]) Reinitzer, Monh. Chem. **9** 435 (1888). — [3]) Gattermann, Ber. Chem. Ges. **23** 1738; Bredig u. Schukowski, Ber. Chem. Ges. **37** 3419; O. Lehmann, Ber. Chem. Ges. **23** 1745, Z. phys. Chem. **4** 462, **5** 427, Z. f. Elektr. **11** 955, Wied. Ann. **40** 401, Drud. Ann. **18** 796, **19** 22, 407, **20** 77; Schenck, Z. phys. Chem. **28** 280, Z. f. Elektr. **11** 951, Habil. Schr. Marburg 1897; Schenck u. Eichwald, Ber. Chem. Ges. **36** 3873; Tammann, Drud. Ann. **4** 524, **8** 103, **19** 421. — [4]) Nernst, Z. f. Elektr. **1906** 431. — [5]) Quincke, Wied. Ann. **53** 613. — [6]) Abegg u. Seitz, Z. phys. Chem. **29** 491. — [7]) Vgl. Bose, Z. f. Elektr. **11** 742. — [8]) Zenghelis, Z. phys. Chem. **50** 219, **57** 40, berechnet denselben für Schwefel bei 15° zu 0,0000045 mm.

fester Stoffe, besonders bei großer Annäherung derselben durch hohen Druck eine Diffusion ineinander, ja sogar chemische Umsetzungen stattfinden können, wie dies bei Metallen und festen Salzen beobachtet ist[1]).

Die im Kristall wirksamen inneren Kräfte geben, wie in den Flüssigkeiten, zu Kapillaritätserscheinungen Anlaß, nur können diese hier keinen erheblichen Einfluß[2]) auf die Gestalt des Körpers ausüben, weil die Kräfte überwiegen, die das Kristallgefüge bedingen, und die innere Reibung sich den Verschiebungen entgegensetzt. Daß aber Kapillarkräfte wirksam sind und die Dampftension beeinflussen, geht aus den Löslichkeitsunterschieden zwischen großen und kleinen Kristallen derselben Art hervor.[3]) Man kann aus letzteren umgekehrt die Kapillarkonstante berechnen und findet z. B. für Gipskristalle den Wert 0,177 $\frac{gr}{cm}$.[4]) Für Glas wird der Wert nicht erheblich verschieden sein, und da wir (vgl. Nr. 108) für Wasser 0,074, für Quecksilber aber 0,35 fanden, wird verständlich, daß Wasser sich auf Glas ausbreitet, Quecksilber dagegen nicht.

122. **Volumverhältnisse fester Körper.** Dieselben sind bereits in Nr. 56 eingehend behandelt, auch ist dort über die Versuche berichtet, die Volumina chemischer Verbindungen als Summe gewisser Atomfaktoren darzustellen.

Die Kompressibilität der festen Substanzen, d. h. die Volumverminderung durch 1 Atm. Druck ist viel kleiner als für Flüssigkeiten. Während dieselbe — bei nicht zu hohen Drucken — für Wasser 0,00005 und mehr beträgt, haben wir für Glas 0,0000022, für Blei 0,0000028, für Stahl nur 0,0000007.

Die Wärmeausdehnung fester Körper ist zuerst von Fizeau[5]) genauer studiert. Dieselbe ist stets positiv und mit der Temperatur so veränderlich[6]), daß sie bei höheren Temperaturen größer wird. Bayley[7]) wies darauf hin, daß die linearen Ausdehnungskoeffizienten der Elemente dem periodischen System entsprechende Regelmäßigkeiten erkennen lassen, und daß sie ferner der absoluten Schmelztemperatur nahezu umgekehrt proportional sind.[8]) Man hat z. B. für die Produkte $T \cdot \alpha$ folgende Werte:[9])

Al	$\alpha = 0,0000315$	$T = 933$	Prod. 0,029
Cu	$\alpha = 0,0000200$	$T = 1357$	„ 0,027
Na	$\alpha = 0,0000720$	$T = 370$	„ 0,027
Pt	$\alpha = 0,0000180$	$T = 2053$	„ 0,023
Ag	$\alpha = 0,0000205$	$T = 1228$	„ 0,025
Hg	$\alpha = 0,0001230$	$T = 234$	„ 0,029

Die Regel stimmt annähernd, doch versagt sie auch in vielen Fällen, zum Teil wohl wegen der Ungenauigkeit der beobachteten Werte für α.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient des Diamant beträgt bei den höchsten erreichten Temperaturen etwa 0,0000055. Nimmt man den Wert des Bayleyschen Koeffizienten im Mittel zu 0,028 an, so würde sich die Schmelztemperatur $T = 5000^{\circ}$ ergeben.[10])

123. **Spezifische Wärme fester Körper.** Die empirisch aufgefundene Regel

---

[1]) Vgl. hierzu Spring, Bull. Soc. Chim. Paris **40** 520, **41** 488, **44** 166, **46** 299, **50** 218; Colson, Compt. Rend. **93** 74, **94** 26; Violle, ebd. **94** 28; RobertsAusten, Proc. Roy. Soc. **43** 281, **67** 101. — [2]) Einen gewissen Einfluß kann man vielleicht in den Deformationen der natürlich vorkommenden Kristalle erblicken, z. B. im Auftreten abgerundeter Flächen oder Kanten beim Diamant usw. — [3]) Ostwald, Z. phys. Chem. **34** 495; Hulett, ebd. **37** 385. — [4]) Siehe Roloff-Berkitz, Leitfaden für das elektrochemische Seminar. Stuttgart 1904. — [5]) Fizeau, Compt. Rend. Bd. **62—68**. — [6]) Die stets als Ausnahme angeführte Volumverminderung des Jodsilbers bei der Erwärmung bezieht sich nur auf eine Achsenrichtung der Kristalle, die andern Achsen nehmen zu. Die ganze Erscheinung schließlich ist kein rein thermischer Effekt, sondern ist in einer Umlagerung der Kristallstruktur begründet. — [7]) Bayley, Chem. News **80** 282. — [8]) Vgl. auch Pictet, Compt. Rend. **88** 855; Carnelley, Ber. Chem. Ges. **11** 2289, **12** 439; Wiebe, Drud. Ann. **19** 1076, Ber. Phys. Ges. **4** 91. — [9]) Um vergleichbare Werte zu haben, muß man die nahe der Schmelztemperatur bestimmten Ausdehnungskoeffizienten einsetzen. Vgl. Panayeff, Drud. Ann. **18** 210. — [10]) Für die Temperatur der Sonne gibt Wilson, Proc. Roy. Soc. **69** 312, etwa 6600° an. Dort müßte also der Kohlenstoff schon in Dampf übergegangen sein.

von Dulong und Petit (vgl. Nr. 15) versuchten Boltzmann[1]), Richarz[2]) und andere[3]) theoretisch in folgender Weise zu begründen.

Das im festen Zustande in einer Ruhelage festgehaltene Atom erhält bei seinen Schwingungen um dieselbe einen gewissen Betrag von potentieller Energie gegen die Anziehungskräfte der Nachbarmoleküle, und zwar muß dieser der kinetischen Energie des Atoms gleich sein, wie einfache mechanische Gesichtspunkte ergeben. Es gehört also der doppelte Energieaufwand dazu, ein solches Atom in dieselbe Bewegung zu versetzen, wie ein gleiches Atom im Gaszustande. Da für Einzelatome die spezifische Wärme im letzteren Falle = 3 ist (vgl. Nr. 88 und 103), so muß sie für einatomige Metalle im festen Zustand = 6 sein, was ja mit den Beobachtungen von Dulong und Petit auch zusammentrifft.

Vorausgesetzt ist nun aber dabei, daß die potentielle Energie gegen eine konstante Kraft (wie die Gravitation in der Mechanik) erworben wird. Ist die Entfernung des Atoms von seinen Nachbarn klein, so ist die Kraft stark veränderlich bei Vergrößerung der Entfernung. Sie nimmt mit derselben ab und folglich ist auch die potentielle Energie geringer, und die Atomwärme wird daher kleiner als 6 sein. Besonders tritt dieser Fall somit dann ein, wenn das Atomvolumen klein ist und wenn außerdem noch das Atomgewicht klein und damit die Bewegungsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur sehr groß wird. Bei niederen Temperaturen werden sich diese Umstände stärker bemerkbar machen, da hier die kinetische Energie klein ist und der zu geringe Betrag der potentiellen Energie schwerer ins Gewicht fällt. Man hat z. B.:

	B	Atomgewicht	10,9	Atomvolumen	4,0	Atomwärme	2,5—5,5
	C	„	12	„	3,6	„	1,4—5,5
	Be	„	9,1	„	5,6	„	3,6—5,5
aber	Li	„	7,0	„	11,9	„	6,6

Der Einfluß des kleinen Atomvolumens geht hieraus deutlich hervor. Auf die Zunahme der Atomwärme mit der Temperatur wurde schon früher (Nr. 38) hingewiesen.

Die Energie der inneren Bewegungen muß bei mehratomigen Molekülen im festen Zustand nahezu dieselbe sein wie im gasförmigen, da die Zunahme der Atomwärme hier auch nur den der kinetischen (und mithin potentiellen) Energie entsprechenden Betrag von etwa 3 cal erreicht. Man hat z. B. f.

Brom gasf. $0{,}043 \cdot 80 = 3{,}44$
fest $0{,}081 \cdot 80 = 6{,}48$
Chlor gasf. $0{,}093 \cdot 35{,}5 = 3{,}30$
fest $0{,}18 \cdot 35{,}5 = 6{,}40$

Bei den festen Metallen ist daher wie bei den gasförmigen die Veränderung der inneren Energie mit der Temperatur = 0 (vgl. Nr. 103). Die Arbeitsleistung bei der Volumausdehnung ist hier verschwindend klein, und deshalb wird $Cp = Cv$ zu setzen sein. Aus diesen beiden Tatsachen folgt, daß für Metalle k sehr nahe = 1 sein muß. Experimentell wurden aus der Schallgeschwindigkeit für k Werte zwischen 1,006 und 1,04 ermittelt.[4])

Mit steigender Temperatur wird durchweg auch eine Zunahme der spezifischen Wärme beobachtet, die ihren Grund in der Zunahme der inneren Energie und der Dilatationsarbeit hat. Ebenso wie bei den Gasen findet man auch hier mitunter ein Maximum, so z. B. für Eisen bei 875° Cels.[5]) In tiefen Temperaturen nimmt die spezifische Wärme fester Stoffe schnell ab.[6]) Nernst[7]) leitet aus theoretischen Gründen ab, daß für $T = 0$ die Atomwärme aller festen Elemente 1,5 betragen wird, während sie für n-atomige Moleküle den Betrag $1{,}5 \cdot n$ erreicht.

Zuerst von Neumann[8]) und ausführlicher von Kopp[9]) wurde versucht, die spezifische Wärme der Moleküle aus einzelnen Atomfaktoren zusammenzusetzen. Kopp gibt folgende Werte für die letzteren: C = 1,8, H = 2,3, O = 4,0 usw.

Man hätte z. B. für Eis: $2 \cdot 2{,}3 + 4{,}0 = 8{,}6$, während 8,56 gefunden wird. In andern

[1]) Boltzmann, Wien. Ak. Ber. 63 II 731. — [2]) Richarz, Wied. Ann. 48 467. 708, 67 702, Z. phys. Chem. 12 683, 37 237. — [3]) Vgl. besonders Staigmüller, Wied. Ann. 65 655. 670. — [4]) Clausius, Mech. Theor. d. W. I 189; Edlund, Pogg. Ann. 126 539. Die Schallgeschwindigkeit beträgt in Luft ca. 330 m, in Wasserstoff 1270 m, in Wasser 1450 m, in Blei 1320 m, in Eisen 5020 m. — [5]) Harker, Phil. Mag. (6) 10 430. — [6]) Richarz, Wied. Ann. 48 712; Behn, ebd. 66 237, Drud. Ann. 1 257. — [7]) Nernst, Gött. Nachr. 1906 1. — [8]) Neumann, Pogg. Ann. 23 1. — [9]) Kopp, Lieb. Ann. Suppl. 3 1, 289, 330; Ber. Chem. Ges. 19 813.

Fällen ist die Übereinstimmung weniger gut, da auch hier konstitutive Einflüsse sich geltend machen.

124. **Allotrope Modifikationen der festen Stoffe.** Naturgemäß ist nur im festen Zustande die Möglichkeit dafür gegeben, daß allotrope Modifikationen durch verschiedenartige Gruppierung identisch derselben Moleküle zustande kommen können. Es ist allerdings möglich, daß in manchen Fällen auch eine Polymerie der Moleküle selbst vorliegt, doch ist dies keineswegs immer der Fall[1]), wo ein fester Stoff in zwei verschiedenen Formen vorkommt. Die Umwandlung der einen Form in die andre müßte dann einer allmählich sich vollziehenden Gleichgewichtsverschiebung zwischen Polymeren und Monomeren zufolge vor sich gehen, während die in den meisten Fällen beobachtete scharf definierte Umwandlungstemperatur auf eine Änderung des Kristallgefüges allein hinweist.

In gewissen Fällen werden vielleicht auch Isomerien, d. h. verschiedene Bindungsweisen der Atome im Molekül vorliegen können[2]), und amorphe Modifikationen sind oft nichts anderes als unterkühlte Schmelzflüsse, die im Laufe der Zeit auskristallisieren.

Die Polymorphie fester Stoffe ist sehr häufig, bei höheren Temperaturen und Drucken scheint sie fast allen Stoffen eigentümlich zu sein[3]).

Der Kohlenstoff tritt in drei Formen auf, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich unterscheiden.[4]) Der Diamant hat das kleinste Atomvolumen aller bekannten Stoffe. Es beträgt 3,4 — 3,7 ccm.[5]) Für Graphit wird gefunden 5,2 — 5,5, für Steinkohle 7,0 — 8,3. Die Verbrennungswärmen der drei Modifikationen sind:

Kohle	977000	cal
Graphit	948000	„
Diamant	948000	„

Hieraus ergibt sich also, daß Diamant die stabilste, weil energieärmste Form des Kohlenstoffs darstellt. Der Graphit hat das beste Leitungsvermögen für die Elektrizität, steht also den Metallen am nächsten.[6]) Nach Betrachtungen von Berthelot[7]) ist es wahrscheinlich, daß das Kohlenstoffmolekül nicht einatomig ist, doch ist damit keineswegs gesagt, daß die 3 Modifikationen Polymere sein müssen. Der Umstand, daß die energieärmste Form das kleinste Volumen — also die wenigsten Doppelbindungen — besitzt, spricht sogar dagegen.

Der Phosphor ist in einer gelben und zwei roten Modifikationen bekannt. Der Dampf aller drei Formen ist identisch und entspricht wohl der Formel P_4.[8]) Die gelbe Form ist die energiereichste. Sie besitzt den größten Dampfdruck, ist am leichtesten löslich und am reaktionsfähigsten. Sie geht beim Erhitzen und durch Belichtung in den dunkelroten Phosphor über unter Abgabe von 3700 cal.[9]) Der dunkelrote, gewöhnlich als amorph bezeichnete, in Wahrheit aber aus kleinen Kristallen bestehende[10]) Phosphor verwandelt sich unter Abgabe von 5700 cal[11]) in die hellrote kristallinische Form, die von Schenck[12]) zuerst näher untersucht wurde. Daß der gelbe und rote Phosphor nicht Polymere sind, sondern das gleiche Molekulargewicht (wahrscheinlich P_4) besitzen, wurde von Schenck[13]) erwiesen. Vielleicht sind beide Formen als Metamere anzusehen.[14]) Die hellrote und die dunkelrote

---

[1]) Diese Ansicht vertrat vor allen Geuther, Lieb. Ann. 218 297. — [2]) Dann wäre auch die Möglichkeit verschiedener Modifikationen im flüssigen Zustand gegeben. Hoffmann u. Rothe, Z. phys. Chem. 55 113 vermuten dieselbe beim flüssigen Schwefel. Vgl. auch Smith u. Hall, Z. phys. Chem. 52 602; Brönstedt, ebd. 55 371. — [3]) Reicher, Z. Krist. 8 593; Tammann, Drud. Ann. 6 65, 74. — [4]) Über die Dampfspannungen der 3 Modifikationen s. Smits Ber. Chem. Ges. 38 4027. — [5]) Hierdurch ist bedingt die große Härte und starke Lichtbrechung. Am nächsten kommt ihm Bor mit 4,1 cm. — [6]) Streintz, Drud. Ann. 3 1. — [7]) Berthelot, Compt. Rend. 137 589. Als Grund wird vor allem angeführt, daß einatomiger Kohlenstoff nach seiner Stellung im periodischen System ein Gas sein müßte. — [8]) Chapman, Journ. Chem. Soc. 75 734. — [9]) Giran, Compt. Rend. 136 677. — [10]) Pedler, Chem. Soc. Journ. 1890 599. — [11]) Duhem, Z. phys. Ch. 34 312. — [12]) Schenck, Ber. Chem. Ges. 35 351. — [13]) Schenck, Ber. Chem. Ges. 36 4202; Z. f. Elektroch. 11 137. — [14]) Wegscheider u. Kaufler, Monh. Chem. 22 700.

Form sind möglicherweise nur verschiedene Kristallisationsformen, wenigstens deuten einige Beobachtungen darauf hin.[1]) Nach Analogie des Arsen und Antimon ist die Existenz einer bisher noch unbekannten metallischen Modifikation zu erwarten.[2])

Auch vom Schwefel sind 3 Formen bekannt. Unterhalb 95,6° tritt er in rhombischen, bei höherer Temperatur in monoklinen Kristallen auf.[3]) Letztere Form ist energiereicher und leichter löslich.[4]) Der amorphe Schwefel stellt vielleicht eine oder auch zwei verschiedene polymere Formen dar[5]), doch ist Sicheres hierüber nicht bekannt. Ebenso bedarf die Frage der Klärung, welche Unterschiede zwischen dem oft konstatierten in CS_2 löslichen und dem unlöslichen Anteil des amorphen Schwefels bestehen. Eine blaue Modifikation des Schwefels glaubt Orloff[6]) gefunden zu haben, doch liegt hier wohl eine Schwefelverbindung unbekannter Natur (Ultramarin?) vor.

Vom Selen ist bekannt eine glasig-amorphe, rot-kristallinische und grau-metallische Modifikation.[7]) Die erstere ist vielleicht nur eine unterkühlte Schmelze. Sie leitet die Elektrizität für gewöhnlich schlecht, doch nimmt ihre Leitfähigkeit bei Belichtung zu.[8]) Daß dieser Vorgang auf eine temporäre Bildung der besser leitenden metallischen Form zurückzuführen ist, dürfte weniger wahrscheinlich sein, als die Vermutung, daß die Elektronenbewegung durch die Belichtung erleichtert wird (vgl. Nr. 76).[9])

Auch bei den Metallen ist in vielen Fällen Polymorphismus beobachtet worden. Das Zinn existiert in einer grauen und einer weißen Form, die Umwandlungstemperatur liegt bei 20° Cels.[10]) Fritzsche[11]) wies zuerst darauf hin, daß Zinn im Laufe der Zeit grau und brüchig wird, wenn es lange niederen Temperaturen ausgesetzt war. Im Dom zu Freiberg aufgefundene alte Zinnringe aus dem 3.—4. Jahrhundert waren grau geworden und hatten das spezifische Gewicht 5,8. Nachdem sie längere Zeit auf 50° erwärmt waren, nahmen sie wieder weiße Farbe an, und das spezifische Gewicht stieg auf 7,3.

Auch beim Silber sollen mehrere Modifikationen zu unterscheiden sein [12]), und ebenso erleidet Eisen bei 700° eine Umwandlung. Becquerel[13]) hat beobachtet, daß glühendes Eisen beim Abkühlen in der Nähe dieser Temperatur nochmals aufleuchtet, und daß gleichzeitig der Magnetismus zurückkehrt. Kohlrausch[14]) konstatierte bei 700° eine plötzliche Änderung des elektrischen Leitvermögens.

Auch bei chemischen Verbindungen sind Modifikationsänderungen nicht selten, die manchmal bei der Umwandlungstemperatur mit auffallender Farbänderung vor sich gehen. Ein interessanter, weil viel umstrittener, Fall liegt beim Quecksilberoxyd vor. Dieses bei gewöhnlicher Temperatur gelbe Salz geht bei einer höheren Temperatur in eine rote Form über und wandelt sich beim Abkühlen wieder zurück. Die gelbe Form ist die energiereichere[15]) und leichter lösliche, die Umwandlungswärme wurde von Varet[16]) direkt gemessen, von Cohen[17]) aus der elektromotorischen Differenz beider Formen berechnet. Ostwald[18]) hatte nun aber beobachtet, daß die roten Kristalle beim Zerreiben in gelbes Pulver zerfallen, und glaubte die Farbdifferenz auf die Größe der Kristalle allein zurückführen zu sollen, zumal auch die größere Löslichkeit kleiner Kristalle eine Erklärung für die beobachtete Energiedifferenz geben könnte. Schoch[19]) stellte aber fest, daß das durch Zerreiben roter Kristalle erhaltene gelbe Pulver bei Temperaturerhöhung nicht wieder rot wird, und konnte deutliche Formunterschiede gelber und roter Kristalle nachweisen. Es

---

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. **126** 143; Hautefeuille u. Troost, Compt. Rend. **73** 175. — [2]) Linck, Ber. Chem. Ges. **32** 881. — [3]) Die Gleichgewichtszustände der Schwefelmodifikationen sind eingehend untersucht von Reicher, Cohen u. van 't Hoff, Stud. z. Chem. Dynam. 1896/p. 187. — [4]) J. Meyer, Z. anorg. Chem. **33** 140. — [5]) Vgl. hierzu Smith u. Holmes, Ber. Chem. Ges. **35** 2992, Z. phys. Chem. **42** 469, **52** 602; Küster, Z. anorg. Chem. **18** 369. — [6]) Orloff, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **33** 397, **34** 52. — [7]) Vgl. hierzu Rathke, Lieb. Ann. **152** 181 u. Saunders, Journ. phys. Chem. **4** 423. — [8]) Zuerst beobachtet von Sale, Proc. R. Soc. **21** 783, Pogg. Ann. **159** 333; dann näher untersucht von Siemens, Pogg. Ann. **156** 334, Berl. Ak. Ber. **1876** 95; Adams. Proc. R. Soc. **25** 113; Fritsch, Wied. Ann. **60** 300. — [9]) Scholl, Drud. Ann. **16** 193; Norris, Am. Chem. Journ. **17** 189; Marc, Ber. Chem. Ges. **39** 697. — [10]) Cohen u. van Eijk, Z. phys. Chem. **30** 601, **33** 57, **35** 588. — [11]) Fritzsche, Mem. Petersb. Akad. (7) **15** 1869. — [12]) Berthelot, Compt. Rend. **132** 234, 732. — [13]) Becquerel, Compt. Rend. **102** 1457. — [14]) Kohlrausch, Wied. Ann. **33** 42. — [15]) Colson, Compt. Rend. **128** 1104. — [16]) Varet Compt. Rend. **120** 622. — [17]) Cohen, Z. phys. Chem. **34** 69. — [18]) Ostwald, Z. phys. Chem. **18** 159, **34** 495; auch Schick, ebd. **42** 155. — [19]) Schoch, Am. Chem. Journ. **29** 319.

ist somit erwiesen, daß tatsächlich zwei Modifikationen vorliegen und daß die gelben Splitter Ostwalds nicht mit der gewöhnlichen gelben Form des HgO identisch sind. Zwei ganz analoge — gelbe und rote — Modifikationen sind auch beim HgJ [1]) (Umwandlungspunkt 120°) und beim AgJ [2]) (Umwandlungspunkt 145°) festgestellt worden.

Die Polymorphie kristallisierter Salze ist zuerst von Hauy am Calciumkarbonat entdeckt worden, das als Aragonit und Kalkspat natürlich vorkommt. Die meisten Salze können in verschiedenen Krystallformen auftreten — manche, wie in Na_2SO_4, in 4—5 — oder wenigstens solche in isomorphen Gemischen mit andern Salzen annehmen. Besonders dann treten Formänderungen ein, wenn wasserhaltige Salze das Kristallwasser oder einen Teil desselben verlieren. Die bei der Umwandlung freiwerdende Energie wird meist als Wärme abgegeben und kann sogar ein Erglühen der Substanz veranlassen, wie dies Scheerer [3]) beim Gadolinit beobachtete, oder es werden Luminiszenzerscheinungen ausgelöst, wie schon früher (vgl. Nr. 68) besprochen wurde und wie zuerst wohl Rose [4]) am As_2O_3 beobachtete. Die ersten genauen und grundlegenden Beobachtungen über den Polymorphismus verdanken wir den Arbeiten von Mitscherlich [5]) über die Kristallform der Sulfate und Selenate des Mg, Zn und Ni.

125. **Die Metalle** nehmen unter den festen Substanzen eine durch bestimmte Eigenschaften charakterisierte Sonderstellung ein. Im allgemeinen zeigen die Metalle deutlich eine kristallinische Struktur, doch verlieren sie dieselbe unter starkem Druck [6]) und nehmen unter Volumvermehrung ein scheinbar amorphes Gefüge an, das aber in Wahrheit wohl aus den Splittern zertrümmerter Kristalle besteht, da ihm noch immer ein fest bestimmter Schmelzpunkt zukommt. Bei langsamem Erwärmen und Erkalten (Anlassen) kehrt die kristallinische Struktur wieder. Durch plötzliche Abkühlung, durch Hämmern oder durch Beimischung fremder, die Kristallisation behindernder Stoffe kann man den Übergang in die scheinbar amorphe, gehärtete und spröde Form herbeiführen [7]).

Während die Metalle meist leicht miteinander mischbar sind, gibt es nur wenig andre Stoffe, die sich in flüssigen Metallschmelzen auflösen, wie Kohle, Silicium, Schwefel, Phosphor und Metalloxyde [8]). (Die Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium, Zink usw. muß wohl als die Bildung chemischer Verbindungen angesehen werden.)

Die Volumverhältnisse der Metalle sind schon in Nr. 55 erörtert worden. Es wurde dort darauf hingewiesen, daß das Volumen stark beeinflußt wird durch die Kräfte der Molekularanziehung und daß letztere in gewissen Beziehungen zur Wärmedilatation und zur Schmelztemperatur steht (vgl. auch Nr. 122). Die Schmelzpunkte der Metalle liegen zwischen — 39° C (Hg) und 2000—2010° (Ir). [9]) Die Temperatur im Innern der Erde beträgt schon bei 160 km Tiefe 4000°, es ist also wohl anzunehmen, daß dort alle Stoffe im flüssigen oder vielleicht gasförmigen Zustand vorhanden sind, wenn die kritischen Temperaturen überschritten sind.

Auch die spezifische Wärme ist schon in Nr. 123 besprochen worden. Eingehende Untersuchungen über die Zunahme derselben mit der Temperatur sind neuerdings ausgeführt von Tilden. [10]) Bei — 273° nähern sich die Atomwärmen demselben Grenzwert 1,5, und auch bei hohen Temperaturen, d. h. beim Schmelzpunkt, treffen alle Kurven der Atomwärmen wieder im Sinne des Dulong-Petitschen Gesetzes beim gleichen Werte zusammen. [11])

Eine charakteristische Eigenschaft, welche den Metallen allein zukommt, ist die

[1]) Gernez, Compt. Rend. **128** 1516, **129** 1234; Wyrouboff, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **9** 291; Kastle u. Clark, Am. Chem. Journ. **22** 473; Kastle u. Reed, ebd. **27** 209; Mascarelli, Att. Acc. Linc., (5) **15** II 192. — [2]) Talbot, Phil. Mag. (3) **12** 258; Kohlrausch, Wied. Ann. **17** 642; Mallard u. Le Chatelier, Journ. Phys. (2) **4** 305. — [3]) Scheerer, Pogg. Ann. **51** 465. — [4]) Rose, Pogg. Ann. **35** 481. — [5]) Mitscherlich, Pogg. Ann. **11** 323. — [6]) Spring, Bull. Ak. Belg. **1903** 1066. — [7]) Beilby, Phil. Mag. (6) **8** 258. — [8]) Vgl. Benedicks, Z. phys. Chem. **40** 545. — [9]) Nernst, Phys. Z. **4** 733. — [10]) Tilden, Proc. Roy. Soc. **66** 244, **71** 220. — [11]) Behn, Wied. Ann. **66** 237.

Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, ohne dabei eine elektrochemische Zersetzung zu erfahren. Nur Kohle, Graphit, einige Metalloxyde, Sulfide und Karbide teilen diese Eigenschaft in sehr beschränktem Maße.[1]) Wird — wie üblich — die Leitfähigkeit des Quecksilbers als Einheit angenommen, so liegen die Werte für die Metalle zwischen 1 und 60 (für Silber), während der Kohle nur der Wert 0,02 und dem bestleitenden Elektrolyten, der Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,22, der Wert 0,00007 zukommt. Die Leitfähigkeit nimmt zu mit steigendem Druck[2]) und mit sinkender Temperatur.[3]) Beim absoluten Nullpunkt scheinen die Kurven sämtlicher Metalle im Werte ∞ zusammenzulaufen. Die beobachteten Abweichungen (z. B. Cu = — 227°. Au = — 228°) scheinen auf den Einfluß geringer Verunreinigungen zurückgeführt werden zu müssen, da diese von erheblichem Einfluß auf das Leitvermögen der Metalle sind.[4]) Diesen Einfluß versuchte Liebenow[5]) durch das Auftreten von Thermokräften zwischen den Partikeln verschiedener Metalle in den Legierungen zu erklären. Auch die schlechte Leitfähigkeit des Quecksilbers wird verständlich, wenn man dasselbe als Gemisch zweier isomerer oder polymerer Formen ansieht.[6]) Den modernen Anschauungen etwas mehr entsprechend ist wohl die Annahme, daß die Metalle verschieden starke Anziehungen auf die wandernden Elektronen ausüben und daß dadurch in den Legierungen Störungen entstehen.

Die Bewegung der Elektrizität in den metallischen Leitern kommt den Annahmen der Elektronentheorie zufolge (vgl. Nr. 71) durch die Wanderung der freien negativen Elektronen zustande[7]), während die positiven Elektronen fest an den materiellen Atomen haften. Durch Bestrahlung werden die negativen Elektronen noch leichter aus ihrer losen Bindung an die Atome gerissen, und daher wird die Leitfähigkeit hierdurch erhöht (Selen). Auch die Wirkungsweise der bei der Telegraphie mit elektrischen Wellen verwendeten Frittröhren scheint hierauf zurückgeführt werden zu müssen.

Auch die Wärmeleitung ist in den Metallen eine ganz bedeutende im Vergleich zu andern Stoffen. Hat man ebene Platten von 1 mm Dicke, so geht bei einem Temperaturgefälle von 1° pro cm[8]) durch den qmm in der Sekunde die folgende Anzahl von $^1/_{1000}$ calorien.

Ag	109,6	Wasser	0,15	O^2	0,0056
Cu	94,5	Alkohol	0,05	Hg-Dampf	0,0018
Hg	2,0	H_2	0,041	Graphit	1,17
Steinkohle	0,04—0,01	CO_2	0,0032	Steinsalz	1,37
Eis	0,57	N_2	0,0052	Glas	0,18

Die Leitfähigkeit für Elektrizität ist derjenigen für Wärme nahezu proportional[9]), was von Lorentz[10]) aus dem kinetischen Gleichgewicht zwischen Molekülen und freien Elektronen erklärt wird. Je lebhafter sich die Moleküle bewegen können (Wärmeleitung), desto beweglicher werden auch die Elektronen sein (Elektrizitätsleitung).[11]) Auch auf die Legierungen kann übrigens der Parallelismus ausgedehnt werden[12]), so daß diese also die Wärme unverhältnismäßig schlecht leiten (z. B. Cu—Ni 4,8, während Cu 94, Ni 14).

---

[1]) Horton, Phil. Mag. (6) **11** 505; Königsberger u. Reichenheim, Phys. Z. **7** 570. — [2]) Vgl. z. B. Kahlbaum u. Sturm, Z. anorg. Chem. **46** 217. — [3]) Dewar, Proc. Roy. Soc. **68** 360, **73** 244, Chem. News **84** 49. — [4]) Jäger u. Disselhorst, Veröff. d. Reichsanst. **3** 270. — [5]) Liebenow, Z. f. El. **4** 201. — [6]) Liebenow, ebd. **4** 515. — [7]) Diese Anschauung wurde zuerst ausgesprochen von Riecke, Wied. Ann. **66** 353 ff. Er nahm zunächst freilich die positiven Elektronen als beweglich an, bewies aber später (Phys. Z. **2** 639), daß nicht diese, sondern die negativen wandern. Vgl. auch Lorentz, Arch. mecol. (2) **10** 336; Drude, Drud. Ann. **1** 566, **3** 369; Reinganum, Z. f. Elektr. **11** 851; Richards, Z. phys. Chem. **40** 169. Bose, Z. **7** 373. — [8]) In der Nähe der mittleren Temperatur von 0° C. — [9]) Wiedemann u. Frantz, Pogg. Ann. **89** 257. — [10]) Lorentz, Elektrotechn. Z. **1905** 555. 584; Reinganum, Phys. Z. **7** 787. — [11]) Nach Lorenz, Pogg. Ann. **147** 449, ist das Verhältnis beider Leitfähigkeiten nicht konstant, sondern der absoluten Temperatur proportional, indem die Wärmeleitung weniger abnimmt. Dies ist jedoch nicht ganz zutreffend. Kohlrausch, Drud. Ann. **1** 132; Streintz, ebd. **8** 104. — [12]) Schulze, Drud. Ann. **9** 555.

7. Kapitel.

Gleichgewicht zwischen festem und flüssigem Zustande.

126. Vollständiges Gleichgewichtsdiagramm der 3 Zustände. Es wurde bereits erwähnt, daß auch an der Oberfläche der festen Körper ein gewisser Dampfdruck herrscht, der zur Sublimation der festen Stoffe Anlaß gibt (vgl. Nr. 121). Ebenso wie bei den Flüssigkeiten ergibt sich hier durch Ermittlung der Dampftensionen für verschiedene Temperaturen eine Gleichgewichtskurve zwischen der festen und gasförmigen Phase.

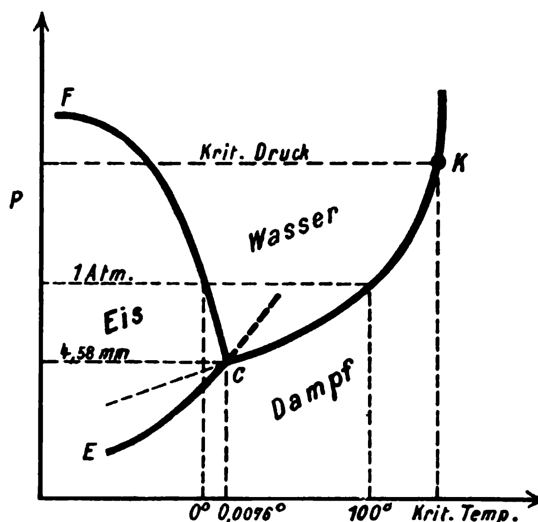


Fig. 4.

Für Eis sind die Dampfdrucke wiederholt[1]) bestimmt worden, die folgende Tabelle gibt die Werte nach einer Zusammenstellung von Scheel[2]) wieder. Diese in der Fig. 4 — ohne Einhaltung eines Maßstabes — schematisch dargestellte Kurve EC schneidet die Dampfdruckkurve des flüssigen Wassers CK im Punkte C, wo T = 0,00757° Cels., p = 4,58 mm Hg. In diesem Punkte C und zwar nur in diesem einzigen Punkte, der als Tripelpunkt bezeichnet wird, können alle 3 Phasen im Gleichgewicht nebeneinander bestehen, denn hier stoßen die Gebiete der 3 Phasen zusammen. Hat man z. B. für eine Temperatur unter 0° einen Druck[3]), der kleiner ist als der auf der Kurve EC der betreffenden Temperatur entsprechende, so wird alles Eis in Dampf verwandelt, bei einem oberhalb EC liegenden Drucke dagegen würde der Dampf nicht mehr bestehen können, sondern würde vollständig zu Eis kondensiert werden. Die Übersättigungs- und Unterkühlungserscheinungen machen es freilich möglich, die Verlängerungen der Kurven EC und KC über C hinaus bis zu einem gewissen Grade zu realisieren; allerdings sind diese Gleichgewichte dann labil und gehen leicht in die entsprechenden stabilen Zustände über. Die Tabelle gibt die so bestimmten Dampfdrucke des flüssigen Wassers unterhalb 0° ebenfalls wieder in mm Hg.

Temp.	Eis	Wasser	Temp.	Eis	Wasser
+ 10°		9,165	— 20°	0,787	0,960
+ 5°		6,534	— 25°	0,484	0,616
0°	4,579	4,579	— 30°	0,292	0,390
— 5°	3,032	3,167	— 35°	0,173	
— 10°	1,974	2,159	— 40°	0,104	
— 15°	1,250	1,451	— 45°	0,061	
			— 50°	0,034	

[1]) Juhlin, Bihg. Svensk. Ak. Handl. **17** (1) 72; Fischer, Wied. Ann. **28** 418; Thiesen, Wied. Ann. **67** 690. — [2]) Scheel, Verh. Phys. Ges. **5** 287. — [3]) Selbstverständlich ist hier nur der Partialdruck des Wasserdampfes zu berücksichtigen.

Wie hieraus ersichtlich, sind unterhalb 0° die Dampfdrucke des Wassers größer als die des Eises bei derselben Temperatur.[1]) Beide Kurven laufen für den absoluten Nullpunkt der Temperatur wohl im Werte $p = 0$ zusammen, da dort jede Bewegung der Moleküle und somit jede Dampftension aufhört.

Die Existenzgebiete von Wasser und Eis werden gegen das Gebiet des Dampfes somit abgegrenzt durch die Kurven EC und CK resp. die von K dann aufsteigende, senkrecht nach oben verlaufende Fortsetzung der letzteren. Die Gebiete von Wasser und Eis stoßen in der Gleichgewichtskurve CF zusammen, d. h. die derselben zugehörigen Wertenpaare stellen die Veränderung der Schmelztemperatur mit dem Drucke dar.[2]) Bekanntlich wird der Schmelzpunkt des Eises durch eine Druckzunahme von 1 Atm. um 0,00757° C erniedrigt.

127. **Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck.** Aus dem Vorigen ergibt sich also, daß für Wasser der die Richtung der Kurve CF angebende Differentialquotient $\frac{dp}{dT} = \frac{1}{-0{,}00757} = -133$ Atm. pro 1° C. negativ ist. Für fallende Temperaturen nimmt der absolute Wert desselben ab, er beträgt für

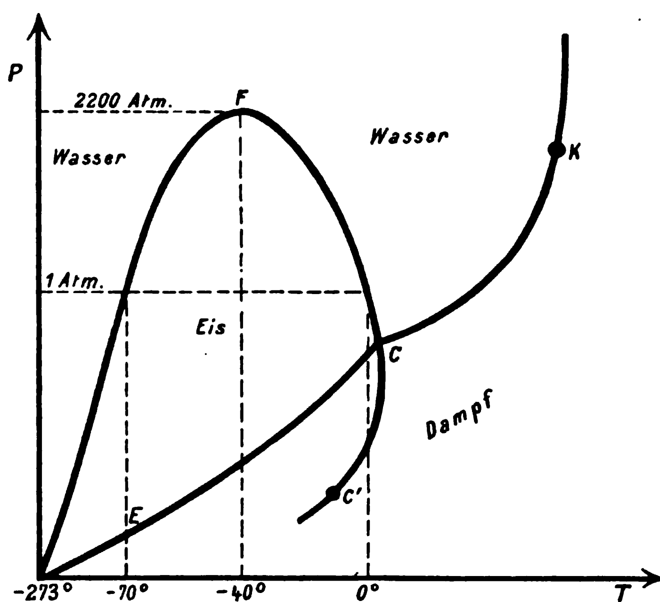


Fig. 5.

— 32°: — 3,6, für — 37°: — 1,7 und erreicht für — 40° den Wert 0, d. h. die Kurve CF neigt sich hier mit immer stärker werdender Krümmung nach links und wird für $T = -40°$ C. horizontal. Der entsprechende Druck ist hier 2220 Atm. Wenn $\frac{dp}{dT} = 0$ wird, so besagt dies, daß hier kleine Verschiebungen der Temperatur den Gleichgewichtsdruck nicht verändern.

[1]) Es ist jedoch nicht richtig, anzunehmen, daß die Binnendrucke, welche die Moleküle im Wasser und Eis festhalten, sich z. B. bei — 5° nur um den geringen Betrag von 3,167—3,032 mm unterscheiden. Die Dampfdrucke stellen die Gleichgewichtskonzentrationen des Wassers im Dampfraume dar, und daraus, daß die Konzentration des Dampfes über dem Eis um etwa 6% kleiner ist, als über Wasser, kann man schließen, daß der Binnendruck im Eis um einige Prozent, d. h. um mehrere hundert Atm. (vgl. Nr. 107) größer ist. Vgl. Heydweiller, Wied. Ann. **61** 527. — [2]) Der Wasserdampf ist hier überall nicht mehr existenzfähig.

Verfolgen wir die Kurve CF weiter (vgl. Fig. 5), so erkennen wir, daß sie in F ein Maximum besitzt. Der Differentialquotient wird positiv und die zu noch tieferen Temperaturen gehörigen Gleichgewichtsdrucke werden geringer. Bei Drucken über 2200 Atm. wäre also Eis bei keiner — auch noch so tiefen — Temperatur mehr existenzfähig. Im weiteren Verlaufe — bei etwa — 70° — müßte der Druck dann wieder bis auf 1 Atm. sinken und schließlich im Punkte T = — 273° C. p = 0 endigen[1]), da hier Wasser und Eis wieder denselben Dampfdruck besitzen, denn für beide ist p = 0, und somit im Gleichgewicht sind.

Bei — 70° hätten wir sonach einen zweiten Schmelzpunkt des Eises unter gewöhnlichem Druck; d. h. kühlen wir bei 1 Atm. Druck Eis auf — 70° ab, so müßte es wieder in Wasser übergehen, das dann freilich wohl eine glasartige Zähigkeit besitzen dürfte. Es hat bisher noch nicht gelingen wollen, beim Wasser diese Erscheinung experimentell zu verifizieren, wenn auch beobachtet wurde, daß das Eis dann brüchig wird und anscheinend eine Zustandsänderung erfährt.[2]) Vielleicht hat dies aber seinen Grund darin, daß bei den tiefen Temperaturen außerordentlich leicht Unterschmelzungen, d. h. labile Fortsetzungen des alten Zustandes eintreten. Beim Chloroform glaubt Pictet[3]) die beiden Schmelzpunkte beobachtet zu haben, indem er fand, daß dasselbe bei — 68,5° erstarrte und bei — 84° wieder flüssig wurde. Ebenso erwähnt Lehmann[4]), daß im geschmolzenen amorphen Selen bei 90° graue Kristalle entstehen, die bei 217° wieder schmelzen.

Wenn wir die Kurve FC über C hinaus fortsetzen könnten, so würde $\frac{dp}{dT}$ dem absoluten Werte nach weiter zunehmen und schließlich den Wert ∞ erreichen. In diesem Punkte würde sie senkrecht von unten nach oben gerichtet sein. Der Wert von $\frac{dp}{dT}$ würde dann positiv (zunächst $+\infty$) werden und dem absoluten Betrage nach wieder abnehmen. Da wir den äußeren Druck aber nicht wohl unter 0 Atm. herabsetzen können, wäre die einzige Möglichkeit zur experimentellen Verfolgung der Kurve, daß wir den Binnendruck verkleinern, der ja in demselben Sinne wie der äußere Druck wirkt und sich zu diesem addiert. Auch dieses ist aber praktisch in keiner Weise zu erreichen.

Ist bei einer anderen Substanz aber der Binnendruck von vornherein kleiner als beim Wasser, z. B. beim Benzol, wo er für die Schmelztemperatur (5,4° Cels.) sich zu etwa 2500 Atm. berechnen läßt, so werden wir uns auf diesem verlängerten Teil der Gleichgewichtskurve FC befinden, und der Tripelpunkt würde etwa bei C^1 liegen — natürlich unter entsprechender Verschiebung der Koordinatenwerte.

In der Tat ist für alle Substanzen außer Wasser Wismut, Gußeisen und KNO_3[5]) der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$ positiv und wächst derselbe mit steigender Temperatur dem absoluten Betrage nach. Wir haben z. B. für Benzol bei 5,4° $\frac{dp}{dT} = 34,1$, bei 70° aber = 54,0. Aus einer von Tammann[6]) gegebenen Beziehung zwischen p und T

$$t = 5,43 + 0,0283\ p - 0,00000198\ p^2$$

berechnen wir, daß für t = 125° und p = 7150 Atm. $\frac{dT}{dp} = 0$ und folglich $\frac{dp}{dT} = \infty$ werden würde. Jenseits dieses Punktes verhält sich auch Benzol dann wie wir für Wasser oben gesehen haben.

Die Erforschung dieser außerordentlich interessanten Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und Druck verdanken wir in erster Linie den Arbeiten von Tammann.[7])

[1]) Baynes, Lessons of Thermodyn. 1978 p. 169, weist bereits auf diesen Verlauf der Kurve hin. — [2]) Abegg, (Wied. Ann. 60 54, 62 249, 65 229, Z. phys. Chem. 29 242) hat versucht, diese Umwandlung durch Messungen der Dielektrizitätskonstante festzustellen, die für Eis etwa 3,8 beträgt und beim Übergang desselben in Wasser plötzlich auf etwa 137 ansteigen müßte. Er konnte jedoch auch bei den tiefsten Temperaturen keine plötzliche Änderung der D.E finden. Die Erklärung ergibt sich vielleicht aus dem oben Gesagten. — [3]) Pictet, Z. phys. Chem. 16 423. — [4]) Lehmann, Molekularphysik I 712. — [5]) Arons, Wied. Ann. 53 107. — [6]) Tammann, Wied. Ann. 66 486, Drud. Ann. 3 161. — [7]) Tammann, Z. phys. Chem. 21 17. 25 441, 28 17, Wied. Ann. 62 280, 68 563, Drud. Ann. 2 1, 3 161, 6 65. 74, 8 198, auch die Monographie: Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903.

128. **Kritischer Punkt der Schmelzdruckkurve.** Wie beim kritischen Punkt der Dampfdruckkurve die Möglichkeit einer Kondensation des Dampfes zu Flüssigkeit vermittels einer Erhöhung des Druckes aufhört, so wird es in gewisser Analogie im Punkte F der Schmelzdruckkurve, wo $\frac{dp}{dT} = 0$ wird, auch unmöglich, bei Überschreitung eines gewissen Druckes Wasser durch entsprechende Temperaturerniedrigung zum Gefrieren zu bringen. Ebenso wird durch den Punkt zwischen C^1 und C (s. Fig. II) wo $\frac{dp}{dT} = \infty$ ist, die höchste Temperatur gegeben, bei der unter irgend einem Drucke Eis existenzfähig ist.

Beide Punkte — besonders der letztere — erinnern also in gewisser Beziehung an den kritischen Punkt K der Dampfdruckkurve und sind daher wohl auch als kritische Punkte der Umwandlung fest-flüssig angesprochen worden. Es fehlt aber beiden sowohl das Kriterium der Volumgleichheit beider Phasen, wie auch das Nullwerden der Umwandlungswärme. Das Volumen des Wassers und Eises unterhalb 0° berechnet sich nach den Beobachtungen von Barnes[1]), Dewar[2]) und Vincent[3]) etwa wie folgt:

0°	Wasser	1,0001	Eis	1,091	Δ	= 0,091
— 5°	„	1,0007	„	1,090	„	= 0,089
— 10°	„	1,0019	„	1,089	„	= 0,087
— 40°	„	1,0070	„	1,079	„	= 0,072
— 100°	„	1,0174	„	1,061	„	= 0,044

Über die Veränderung der Schmelzwärme mit der Temperatur vgl. Nr. 132.

Tammann weist übrigens darauf hin, daß der Übergang zweier Zustände mit ungeordneter Molekülgruppierung (flüssig und gasförmig) ineinander ohne Umwandlungsenergie wohl denkbar sei, daß aber der Übergang einer Flüssigkeit in den geordneten Zustand des Kristalls nur eintreten kann, wenn ordnende Kräfte ins Spiel treten, d. h. wenn eine gewisse Arbeit bei der Umwandlung geleistet wird, ganz abgesehen von der Arbeitsleistung infolge der stets zu erwartenden Änderung des Volums bei der Umlagerung der Moleküle.

Also nur, wenn die ordnenden Kräfte ebenfalls sehr klein werden, könnte man vielleicht die Existenz eines wahren kritischen Punktes erwarten. Hulett[4]) glaubt, daß dies bei den flüssigen Kristallen der Fall sei, daß diese sich somit im kritischen Zustand befinden. Auch Heydweiller[5]) hat am Menthol Beobachtungen gemacht, die vielleicht in ähnlichem Sinne zu deuten sein könnten.

129. **Schmelzpunkte mehrerer allotroper Modifikationen.** Den verschiedenen allotropen Formen eines festen Stoffes entsprechen verschiedenen Dampfdruckkurven, die sich im Umwandlungspunkte U (s. Fig. 6) schneiden, gerade wie die Kurven für Eis und Wasser im Tripelpunkt C (vgl. Nr. 126), und die verschiedene Schnittpunkte mit der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit besitzen.

In Fig. 6 sind — ohne Einhaltung eines — Maßstabes die Kurven dargestellt für die beiden Formen des festen Schwefels (rhombisch und monoklin) und für die geschmolzene Substanz (Flüssigkeit I). Wird die in der Kälte stabilere rhombische Form längere Zeit auf 95,6° erwärmt, so findet — vor dem Schmelzen — eine Umwandlung in die monokline Modifikation unter Trübung der klaren Kristalle statt, und bei 120° tritt das Schmelzen ein. Wird die Schmelze wieder langsam abgekühlt, so entstehen bei 120° monokline Kristalle, die bei 95,6° sich in rhombische umlagern. Durch vorsichtiges Unterkühlen der Schmelze kann man aber auch bei 114,5° sofort rhombische Kristalle erhalten — besonders nach vorangegangener Impfung mit solchen.

Sehr oft — besonders bei organischen Substanzen — tritt aber auch der Fall ein, daß die Dampdruckkurve der Flüssigkeit (Flüss. II d. Fig.) die Dampfdruckkurven der festen Modifikation unterhalb des Schnittpunktes derselben trifft. In diesem Falle ist eine

---

[1]) Barnes, Phys. Rev. **13**. — [2]) Dewar, Chem. News **85** 277. — [3]) Vincent, Proc. R. Soc. **69** 422. — [4]) Hulett, Z. phys. Chem. **28** 628. — [5]) Heydweiller, Wied. Ann. **61** 527, **64** 725, **66** 1194; vgl. auch Dahms, ebd. **54** 513.

Formänderung im festen Zustande ausgeschlossen. Die instabilere Form kann hier nur erhalten werden, wenn nach Unterkühlung der Schmelze die Kristallisation bei der Erstarrungstemperatur T_2 derselben erfolgt. Ein schönes Beispiel für diese sonst unerklärlichen und oft zu Unsicherheiten bei der Schmelzpunktbestimmung Anlaß gebenden Verhältnisse bietet das Salol. Die gewöhnliche Form desselben besitzt den scharf zu bestimmenden Schmelzpunkt von 40,5°, der auch beim nachfolgenden Erstarren wiedergefunden wird. Unterkühlt man die Schmelze hingegen tief und läßt dann erst die Kristallisation eintreten, so erhält man eine feste Form, die den ganz deutlich ausgeprägten Schmelzpunkt von 28,5° besitzt und nur durch weiteres Erwärmen der Schmelze über 40,5° wieder in der ursprünglichen Modifikation erhalten werden kann.

Da bei fast allen organischen Stoffen mehrere Modifikationen mit zumeist sehr nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten existieren[1]), da ferner Unterkühlungen leicht eintreten und oftmals zurückgebliebene Kristallsplitterchen die Erstarrung in einer streng genommen bei der augenblicklichen Temperatur nicht zu erwartenden Form einleiten, erklären sich die oft widersprechenden Angaben über den Schmelzpunkt.

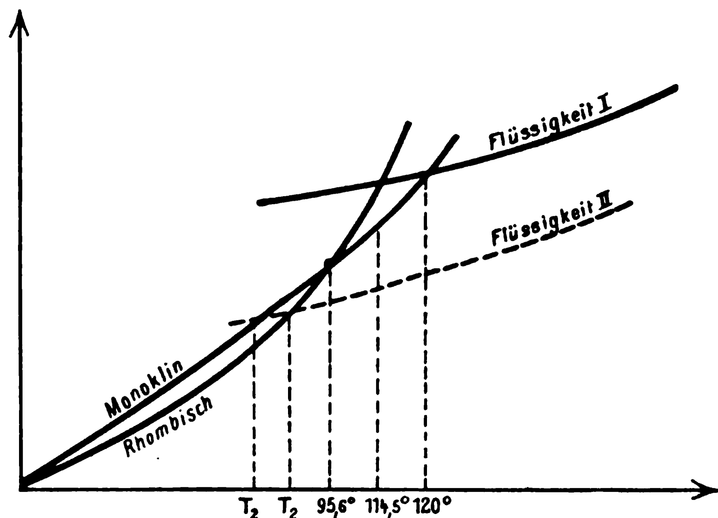


Fig. 6.

130. **Stöchiometrische Regelmäßigkeiten für die Schmelzpunkte.** Die Bestimmung des Schmelzpunktes kann — abgesehen von den in der vorigen Nr. beschriebenen Schwierigkeiten — auch sonst mit großen Ungenauigkeiten behaftet sein, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln außer acht gelassen werden.[2]) Viele der in der Literatur vorliegenden Angaben müssen daher mit einem gewissen Mißtrauen angesehen werden.

Will man ferner die Schmelzpunkte verschiedener Stoffe untereinander vergleichen, so sieht man sich noch vor die Frage gestellt, welchen von den verschiedenen Schmelzpunkten einer jeden Substanz man zum Vergleich heranziehen will. Bei den bisher angestellten stöchiometrischen Untersuchungen scheint darauf nicht immer die nötige Rücksicht genommen zu sein, und daraus erklären sich vielleicht späterhin manche jetzt vorliegende Unstimmigkeiten.

Im allgemeinen kann aber als festgestellt gelten, daß eine Erhöhung des Molekulargewichts in homologen Reihen auch den Schmelzpunkt erhöht[3]), und daß andrerseits die Unsymmetrie des Moleküls denselben herabsetzt.[4]) Aus dem Zusammentreffen dieser beiden

---

[1]) Für Methyljenodid fand Beckmann, Z. phys. Chem. **46** 853, z. B. die beiden Schmelzpunkte + 4,0° und 4,47°, wo sich Kristalle von deutlich verschiedenen Formen bildeten. — [2]) Vgl. dazu Landolt, Z. phys. Chem. **4** 349, v. Schneider ebd. **22** 225. — [3]) — Vgl. besonders Petersen, Ber. Chem. Ges. **7** 59; Lenz, ebd. **12** 582; Markownikoff, Lieb. Ann. **182** 340; v. Schneider, Z. phys. Chem. **22** 225; Groshans, ebd. **42** 626. [4]) Kopp, Lieb. Ann. **50** 142.

Umstände erklärt sich die auffallende, zuerst von Baeyer[1]) beobachtete Tatsache, daß in den homologen Reihen der organischen Säuren die Schmelzpunkte der Glieder mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen von einem hohen Anfangswert herabsinken, während die Glieder mit ungerader Anzahl allmählich zu einem beiden Reihen gemeinsamen Grenzwert ansteigen. Für größere Moleküle tritt der Einfluß einer vorhandenen Unsymmetrie des Aufbaus naturgemäß zurück. Man hat z. B.

norm.	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	Schm.-P.	185	Siede-P. bei	100 mm 235°
„	Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$	„	97,5°		
„	Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	„	149°	„ „	100 mm 265°
„	α-Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	„	105°		
„	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	„	140°	„ „	100 mm 279°
„	Azeleinsäure	$C_9H_{16}O_4$	„	106°	„ „	100 mm 287°
„	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	„	133°	„ „	100 mm 295°
„	Brassylsäure	$C_{12}H_{20}O_4$	„	108°	„	

Die Siedepunkte steigen dagegen von einem Glied zum nächsten regelmäßig an.

131. **Die Schmelzwärme.** Der für die Verdampfungswärme (vgl. Nr. 114) entwickelten Formel von Thomson und Clausius ganz analog hat man für die Schmelzwärme die Beziehung:

$$r = \frac{dp}{dT} (v_{Fl} - v_{Eis}) T.$$

Für 1 gr Wasser hat man z. B. bei 0° und 1 Atm. Druck

$$r = \frac{1}{-0{,}00757} (0{,}001 - 0{,}001091) \cdot 273 \text{ Lit. Atm.}$$
$$= 79{,}7 \text{ cal}$$

Gefunden wurde experimentell von Regnault 79,24 cal, von Person 79,29 cal, von Bunsen 80,3 cal, von Leduc[2]) 79,25 cal.

Es ergibt sich aus der Formel sofort, daß, wenn r positive Werte haben soll, d. h. das Schmelzen unter Zufuhr von Wärme stattfindet, $\frac{dp}{dT}$ und der Faktor $(v_R - v_{Eis})$ gleiches Vorzeichen haben müssen. In der Tat ist auch für die einzigen Stoffe (z. B. Wasser und Wismut), bei denen $\frac{dp}{dT}$ negativ ist, das Eis leichter als die Flüssigkeit. Bei allen andern Stoffen liegt das umgekehrte Verhältnis vor.

Das Wasser nimmt somit eine Sonderstellung unter den Flüssigkeiten ein. Nur diesem Umstande ist es zu verdanken, daß Gletscherbildungen eintreten können und daß im Winter nicht alles animalische Leben in den Gewässern vernichtet wird, indem dieselben nicht von unten nach oben hin vollständig gefrieren.

Um stöchiometrische Vergleiche zwischen verschiedenen Stoffen hinsichtlich der Schmelzwärme ziehen zu können, muß man natürlich stets die Beträge der Wärmetönung für 1 gr.mol in Rechnung setzen. Man hat dann folgende Werte:

Al	6500 cal	Sn	1680 cal	CH_3COOH	2620 cal
Pb	1200 „	Br_2	2600 „	Stearinsäure	13500 „
K	600 „	P	163 „		
Ni	300 „	S	300 „		
Pt	5300 „	H_2O	1440 „		
Ag	2700 „	$NaNO_3$	5400 „		
Hg	570 „	C_6H_6	2300 „		

Die Beträge sind also recht schwankend. Für die Elemente läßt sich mit vielen Ausnahmen allerdings eine gewisse Periodizität der Werte im Sinne des periodischen Systems erkennen. Auch gilt oft die Regel, daß Schmelzwärme und Schmelztemperatur ungefähr proportional sind. Bei chemischen Verbindungen wächst die Schmelzwärme gewöhnlich mit dem Molekulargewicht, doch machen konstitutive Einflüsse sich vorwiegend bemerkbar.

---

[1]) v. Baeyer, Ber. Chem. Ges. **10** 1286; s. auch Henry, Compt. Rend. **100** 60, 943; Blau, Monh. Chem. **26** 89. — [2]) Leduc, Compt. Rend. **142** 46. 149.

Die amorphen Körper erweichen, ohne daß eine bestimmte Schmelzwärme aufzuwenden wäre, wie schon Hittorf[1]) beim glasigen Selen feststellte.

132. Änderung der Schmelzwärme mit der Temperatur. Die allgemeine Formel für die Abhängigkeit der Umwandlungswärme von der Temperatur (vgl. Nr. 23) nimmt hier die Gestalt an:

$$\frac{dr}{dT} = c_{Fl} - c_{Eis}.\ ^{2})$$

Wir haben bei 0° dann für Wasser

$$\frac{dv}{dT} = 1{,}0075 - 0{,}502 = 0{,}5055 \text{ cal},$$

d. h. die Schmelzwärme nimmt bei steigender Temperatur um 0,506 cal pro 1° zu.[3])

Es wurde in der Tat experimentell gefunden:

0°	r = 79,26	$\frac{dv}{dT}$ = 0,503
— 2,8°	r = 77,85	= 0,502
— 5,0°	r = 76,75	= 0,501
— 6,5°	r = 76,00	= 0,506
— 10,0°	r = 74,20	

Diese Abnahme der Schmelzwärme mit sinkender Temperatur bezieht sich indessen auf den Fall, wenn z. B. bei — 1° C das Eis auch bei Atmosphärendruck zum Schmelzen gebracht wird und nicht bei dem hier dem Gleichgewichtszustande entsprechenden Druck von 133,3 Atm. In diesem letzteren Falle müßte die aufgewendete Wärmemenge um den Betrag größer sein, welcher der Volumvermehrungsarbeit gegen den erhöhten Druck entspricht, und man hat für r_1 im Vergleich zu r_0 nicht mehr $r_1 = r_0 - 0{,}506$ cal, sondern nur $r_1 = r_0 - 0{,}217$ cal.[4])

Auch eine Diskussion der Thomson-Clausiusschen Formel könnte uns über den Verlauf der Schmelzwärme bei Temperaturveränderung belehren. Beim Wasser nimmt mit sinkender Temperatur $\frac{dp}{dT}$ dem absoluten Betrage nach ab (vgl. Nr. 127) und erreicht für — 40° den Wert 0. Auch das Glied $(v_{Fl} - v_{Eis})$ wird dem absoluten Betrage nach kleiner (vgl. Nr. 128), die Schmelzwärme muß somit aus doppelter Ursache abnehmen. Bei — 40° sollte dann der Formel gemäß r = 0 werden, doch kann dies aus andern Gründen nicht der Fall sein (vgl. Nr. 128). Die Unstimmigkeit erklärt sich daraus, daß bei der Ableitung der Thomsonschen Formel die intramolekulare Arbeit nicht berücksichtigt wurde, die neben der Arbeit gegen äußeren Druck, wenn auch als geringer Betrag, bestehen bleibt.

Für Benzol nimmt der Quotient $\frac{dp}{dT}$ ebenfalls mit sinkender Temperatur ab (vgl. Nr. 127). Hier nimmt aber der Faktor $(v_{Fl} - v_{Eis})$ mit sinkender Temperatur zu, so daß die Schmelzwärme nahezu den gleichen Wert behält — ein schwaches Minimum ist etwa bei 42° zu beobachten. Man hat so:[5])

t = 78	$\frac{dp}{dT} = 58$	$v_{Fl} - v_{Eis}$ 0,0693	l = 34,9
t = 42	$\frac{dp}{dT} = 47$	$v_{Fl} - v_{Eis}$ 0,0919	l = 29,5
t = 5,4	$\frac{dp}{dT} = 36$	$v_{Fl} - v_{Eis}$ 0,1807	l = 34,0

[1]) Hittorf, Pogg. Ann. **84** 217. — [2]) Diese Formel wurde auf anderer Grundlage schon 1847 von Person (Ann. chim. phys. **21** 295) entwickelt. — [3]) Über die spezifische Wärme des Eises unter 0° vgl. Bogojawlensky, Chem. Zentr. **1905** II 949, für Wasser Dieterici, Drud. Ann. **16** 593. — [4]) Die genaue Berechnung siehe Roloff-Berkitz, Leitfaden für das Elektrochemische Seminar. Stuttgart **1904**, S. 159. — [5]) Tammann, Drud. Ann. **3** 161.

4. Abschnitt. Theorie der Lösungen.

1. Kapitel.

Diffusionsvorgänge.

133. **Diffusion von Gasen.** Werden zwei Volumina verschiedener Gase von gleichem Druck miteinander in Verbindung gesetzt, so diffundieren beide Gase wie gegen ein Vakuum ineinander über, also ohne Leistung äußerer Arbeit (vgl. Nr. 28 u. 95).

Waren z. B. beide Gasvolumina gleich, so nimmt nach beendetem Ausgleich jedes Gas das doppelte Volumen ein, und sein Partialdruck ist auf die Hälfte gesunken. Das Produkt pv hat nunmehr den Wert $\frac{p}{2} \cdot 2v$, hat sich also in seinem Betrage nicht verändert. Wohl aber ist es „verschoben" worden (vgl. Nr. 24) im Sinne einer freiwilligen Vermehrung des Volumfaktors, und die freie Energie des Systems hat somit abgenommen.

Der Gesamtdruck in dem Gasgemische ist gleich der Summe der Partialdrucke, wie ohne weiteres ersichtlich ist. (Gesetz von Dalton.[1])

Die Vermischung der beiden Gase tritt ein infolge der Bewegung der Gasmoleküle, die treibende Kraft ist die zu Anfang herrschende Differenz des Partialdruckes in verschiedenen Teilen des Gesamtvolumens für jedes Gas.

Hat man ein Gefäß vom Querschnitt s, das zur unteren Hälfte mit einem, zur oberen Hälfte mit einem anderen Gase gefüllt ist, so ist nach Entfernung der Zwischenwand die Kraft der Diffusion proportional der Verschiedenheit des Partialdruckes in verschiedenen Höhen x, die diffundierende, d. h. die in der Zeit (dt) den Querschnitt s passierende Menge (Volum v) also proportional dem Ausdruck:

$$v = k\left(-\frac{dp}{dx} \cdot dt \cdot s\right)$$ [2]

Die Konstante k ist abhängig von der Natur der beiden Gase, d. h. von ihrer inneren Reibung, somit also auch von der Temperatur[3]), nicht aber von dem absoluten Betrage des Druckes (vgl. Nr. 104). Bei der Diffusion von H_2 und O_2 beträgt dieselbe etwa 0,72, bei der Diffusion von O_2 und CO_2 etwa 0,14.

Graham[4]) füllte einen Glaszylinder zu $^1/_{10}$ unten mit Kohlensäure, zu $^9/_{10}$ darüber mit Luft. Das oberste Zehntel enthielt

anfangs	0% CO_2	nach 20 Min.	2,55% CO_2
nach 5 Min.	0,36% CO_2	„ 40 „	5,87% CO_2
„ 7 „	0,96% CO_2	„ 80 „	8,75% CO_2
„ 10 „	1,51% CO_2	Endzustand	10,0 % CO_2

Die Diffusion der Gase erfolgt also durchaus nicht momentan, sondern gebraucht meßbare Zeiten.

Die Diffusion durch poröse Wände erfolgt nach demselben Gesetz von Bunsen, das für das Ausströmen der Gase aus engen Röhren gilt (vgl. Nr. 51), ist also indirekt proportional der $\sqrt{\ }$ aus der Dichte oder dem Molekulargewicht und außerdem proportional der Druckdifferenz auf beiden Seiten.

Graham[5]) fand, wenn bei gleichen Druckverhältnissen die Diffusion des O_2 und ebenso seine Dichte = 1 gesetzt wird,

---

[1]) Dalton, Gilb. Ann. 12 385 (1802); Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49 311; Boltzmann, Wien. Ak. Ber. 1878 II 733. — [2]) Graham, Lieb. Ann. 77 56. 129, 80 197 (1851). — [3]) Oholm, Z. phys. Chem. 50 309. — [4]) Graham, Lieb. Ann. 121 29; auch Waitz, Wied. Ann. 17 201; zur Theorie vgl. Brillouin, Ann. Chim. Phys. (7) 20 444. — [5]) Graham, Lieb. Ann. 131 1; Hüfner, Wied. Ann. 60 134.

für O_2	1	$\sqrt{\delta} = 1$
„ Luft	0,9501	$\sqrt{\delta} = 0,9507$
„ CO_2	1,1860	$\sqrt{\delta} = 1,1760$
„ H_2	0,2505	$\sqrt{\delta} = 0,2502$

Die Gleichheit der beiden Zahlenreihen und damit die Gültigkeit des Gesetzes von Bunsen ist ersichtlich.

Befindet sich auf beiden Seiten dasselbe Gas bei demselben Druck, aber bei verschiedener Temperatur, so diffundiert das wärmere Gas zu dem kälteren (Thermodiffusion).

134. **Diffusion von Flüssigkeiten.** Ebenso wie bei Gasen findet auch bei mischbaren Flüssigkeiten (z. B. Wasser und wässrige Salzlösung) eine Ausgleichung durch Diffusion statt. Das hier gültige Gesetz ergibt in ganz analoger Beziehung für die in der Zeit dt durch die Grenzfläche s hindurchtretende Menge

$$q = k\left(-\frac{dc}{dx}\,dt \cdot s\right)$$

wenn $\frac{dc}{dx}$ das Konzentrationsgefälle auf die Diffusionsstrecke x bedeutet. (Ficksches Gesetz.)[1]) Der Faktor k ist abhängig von der Reibung, also von der Natur der diffundierenden Substanz und des Lösungsmittels, von der Temperatur und hier auch von dem absoluten Werte der Konzentration. Er ist numerisch gleich der Gewichtsmenge an diffundierender Substanz, welche in der Zeiteinheit (gewöhnlich 1 Tag) die Einheit der Grenzfläche (1 cm^2) passiert, wenn der Konzentrationsunterschied zweier um die Längeneinheit entfernter Schichten $= 1$ ist.

Die Gültigkeit dieses Gesetzes wurde durch zahlreiche Versuche[2]) erwiesen, bei denen die fortschreitende Konzentrationsänderung durch chemische Analyse einzeln abgehobener Schichten oder durch die von der Salzkonzentration abhängige elektromotorische Kraft eingetauchter Metallelektroden (Weber) oder durch Dichtebestimmung mittels schwimmender Glaskugeln (Thomsen) oder durch Messung des elektrischen Widerstandes (Lenz) oder des Brechungsvermögens (Wiener) festgestellt wurde.

Die ermittelten Werte für die Diffusionskonstante in Wasser sind die folgenden:

	0°	20°	40°
Schwefelsäure	0,64	1,21	2,01
Buttersäure	0,22	0,44	0,79
Salzsäure	1,07	2,06	
Kochsalz	0,53	1,04	1,71
Zucker		0,15	
Eiweiß		0,02	

Bei verschiedenen Lösungsmitteln ist die Diffusionskonstante für dieselbe diffundierende Substanz naturgemäß umgekehrt proportional der Viskosität. Es wurde z. B. für Phenol gefunden in

Äther	k = 3,10	Viskosität 315	Produkt 975
Wasser	k = 0,72	„ 1330	„ 958
Glyzerin + 20% Wasser	k = 0,0104	„ 94000	„ 987

135. **Treibende Kraft der Diffusion.** Wie später (Nr. 148) ausführlich erörtert wird, können die gelösten Stoffe in einem flüssigen System energetisch

[1]) Fick, Pogg. Ann. **94** 59 (1855); Berthollet, Essai de staitque Chimique Paris **1803** p. 412; Stefan, Wien. Ak. Ber. **79** II 161. Die Integration dieser Gleichung, welche der Fourierschen Gleichung für die Wärmebewegung analog ist, führten aus z. B. Simmler u. Wild, Pogg. Ann. **100** 217. — [2]) Graham, Lieb. Ann. **121** 1; Voit, Pogg. Ann. **130** 227, 393; Weber, Wied. Ann. **7** 469, 536; Scheffer, Z. phys. Chem. **2** 390; Voigtländer, ebd. **3** 316; J. C. Graham, ebd. **50** 227; Oholm, ebd. **50** 309. Über Diffusion im Quecksilber siehe Meyer, Wied. Ann. **61** 225, **64** 752; Humphreys, Journ. Chem. Soc. **69** 1679; Roberts Austen, Proc. Roy. Soc. **59** 283.

ebenso behandelt werden, als wenn sie das entsprechende Volumen im Zustande eines verdünnten Gases erfüllten. Das Konzentrationsgefälle bei der Diffusion kann also als Druckdifferenz aufgefaßt werden. Von Nernst[1]) ist auf dieser Grundlage die treibende Kraft des Diffusionsvorganges berechnet worden.

Werden die Konzentrationen in der Gleichung des Fickschen Gesetzes in gr.mol gerechnet, so ist q = 1 gr.mol, also z. B. 342 gr. Zucker. Wenn $\frac{dc}{dx} = 1$ ist, so wäre für $s = 1\ cm^2$, also $\frac{dc}{dx}$ die Konzentrationsdifferenz von 1 gr.mol in cm^3. Nun erhält bei 20° und 1 Atm. Druck 1 gr.mol im Zustande eines idealen Gases 24050 cm^3. Die Druckdifferenz ist sonach zu 24050 Atmosphären oder 24050 1,033 kg/cm^2 anzusetzen.

Mit der Diffusionskonstante k = 0,15 für Zucker bei 20° erhalten wir dann gemäß der Fickschen Differentialgleichung für die Kraft, welche q = 1 gr.mol in einem Tag 1 cm weit fortdiffundieren läßt:

$$0{,}15 \cdot 24050\ 1{,}033\ \frac{kg}{cm^2}$$

oder um 1 gr.mol Zucker mit der Geschwindigkeit 1 cm in der Sekunde zu bewegen, die Kraft

$$0{,}15 \cdot 24050\ 1{,}033\ 86400\ \frac{kg}{cm^2} = 322 \text{ Millionen Kilogramm.}$$

Dieser ungeheure Kraftaufwand erklärt sich durch den großen Betrag der Reibung, den ein in Einzelatome aufgelöstes gr.mol im Wasser erfährt. Als Erläuterung kann hier vielleicht die Tatsache dienen, daß feine Pulver schwerer Stoffe oft durch die Luftreibung am Niederfallen behindert werden.

Die Wirkung der Diffusionskraft äußert sich darin, daß Lösungen, die aus irgend welchem Grunde an verschiedenen Stellen ihres Volumens die gelöste Substanz in ungleichmäßiger Konzentration enthalten, im Laufe der Zeit homogen werden. Niemals aber können sich etwa infolge der Schwerkraft schwerere gelöste Moleküle in den unteren Schichten einer Lösung ansammeln, wie bisweilen vermutet, aber experimentell mehrfach widerlegt ist[2]).

Etwas anders liegt der Fall, wenn die Temperatur an den Enden eines langen, mit einer Lösung gefüllten Gefäßes verschieden ist. Soret[3]) fand, daß eine Lösung von KCl in einer Röhre, deren eines Ende auf 20°, deren anderes auf 80° gehalten wurde, sich allmählich am kälteren Ende um einige Prozente anreicherte. van t'Hoff[4]) fand die Erklärung hierfür in der Abhängigkeit des Diffusionsdruckes von der Temperatur.

Auch durch die Zentrifugalkraft ist es mitunter möglich, Lösungen zu entmischen.[5])

136. **Diffusion in festen Körpern.** Auch feste Körper diffundieren bei inniger Berührung ineinander über. So bilden glatte Flächen von Zink und Kupfer, die fest aufeinandergepreßt werden, im Laufe der Zeit Messingschichten von meßbarer Dicke (über $^1/_4$ mm)[6]), und zwar handelt es sich um richtige Lösungserscheinungen, da bei nicht mischbaren Metallen (z. B. Zn und Bi) keine Einwanderung stattfindet.

Auch feste Salze gehen ineinander über und reagieren miteinander, wenn die Reaktion eine Volumverminderung nach sich zieht. Ferner ist beobachtet, daß gefärbte Salze in helle Kristalle einwandern und scharf abgegrenzte Färbungszonen verursachen.

Die Geschwindigkeit der Diffusion im festen Zustande ist durchaus nicht gering. Roberts-Austen fand für die Einwanderung von Gold in festes Blei bei 250° $k = 0{,}023\ \frac{cm^2}{Tag}$.

---

[1]) Nernst, Z. phys. Chem. 2 163. — [2]) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. **11** 306 (1819); Lieben, Lieb. Ann. **101** 77. — [3]) Soret, Ann. chim. phys. (5) **22** 293; C. Ludwig, Wien. Ak. Ber. **20** 539. — [4]) van t'Hoff, Z. phys. Chem. **1** 487. — [5]) van Calcar u. Lobry de Bruyn, Trav. Chim. P. B. **23** 218. — [6]) Spring, Bull. Ac. Belg. (3) **37** 401; Bull. Soc. Chim. Paris **44** 166, **46** 299; Colson, Compt. Rend. **93** 74, **94** 26; Violle, ebd. **94** 28.

2. Kapitel.

Lösungen.

137. **Lösungen im gasförmigen Zustande.** Alle Gase mischen sich miteinander in beliebigen Verhältnissen und sind dann durch mechanische Mittel (z. B. Filter) nicht mehr von einander zu trennen.

In dem Gemische bestehen die Gase nebeneinander mit allen ihnen sonst charakteristischen Eigenschaften ohne Beeinflussung durch die andre Mischungskomponente. Der Druck eines Gasgemisches ist gleich der Summe der Partialdrucke (Gesetz von Dalton)[1]), die Lichtbrechung, Lichtabsorption, spezifische Wärme usw. sind additiv zu berechnen.

Bei komprimierten Gasen sind oft Abweichungen vom Daltonschen Gesetz zu beobachten[2]), gewöhnlich in dem Sinne, daß der Gesamtdruck zu klein ist. Auch bei einem homogenen Gase erreicht ja infolge der gegenseitigen Molekularanziehung der Druck nicht den doppelten Betrag, wenn die Anzahl der Gasmoleküle in einem bestimmten Volumen verdoppelt wird. Macht sich indessen die b-Korrektion der van der Waalsschen Gleichung (Nr. 93) geltend, so können die Gesamtdrucke von Gasgemischen auch zu groß gefunden werden.[3])

Dewar[4]) beobachtete, daß Joddampf im Vakuum heller ist, als wenn im gleichen Volumen noch Luft vorhanden war. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die im Vakuum eintretende Polymerisation durch die Stöße der Luftmoleküle zum Teil aufgehoben wird und daß die freiwerdenden Valenzen eine stärkere Lichtabsorption veranlassen (vgl. Nr. 61).

Auch Flüssigkeiten und feste Körper lösen sich in Gasen, indem sie in den Gasraum mit höherer Konzentration übergehen, als ihrem normalen Dampfdrucke entspricht, wenn zwischen ihren Dämpfen und dem Gase eine chemische Verbindung gebildet wird[5]).

Naphtalin hat z. B. bei 80° einen normalen Dampfdruck von 9 mm, in einer Ätheratmosphäre dagegen verdampft es schon bei 62° bis zu einem Partialdrucke von 37 mm. Ebenso sind Br_2 und J_2 im Dampfe von CS_2 löslich, Br_2 geht in Luft von 250 Atm. mit 6mal so großer Konzentration über als in ein Vakuum, festes Paraffin löst sich leicht in Äthylen von 150 Atm. Druck usw. Auch die Erscheinung, daß die sonst schwerer flüchtige Borsäure mit Wasserdämpfen überdestilliert, kann auf ähnlichen Ursachen beruhen.

138. **Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.** Nach dem Gesetz von Henry[6]) lösen sich die Gase in Flüssigkeiten proportional ihrem Drucke.

Dies Gesetz ist indessen nur in beschränktem Maße gültig. Bei den Gasen, die chemische Verbindungen mit dem Wasser eingehen (wie NH_3, SO_2, CO_2, HCl usw.), ist die Löslichkeit groß bis zu einem gewissen Sättigungsgrade und nimmt weiterhin nur noch wenig zu.[7]) Auch kann bei hohen Gasdrucken und folglich hohen Lösungskonzentrationen bisweilen — wie bei der Lösung von Flüssigkeiten — ein Sättigungsmaximum erreicht werden, oder es machen sich die Anomalien des Gasdruckes (van der Waalssche Korrektionen) störend geltend.

Eine große Reihe experimenteller Messungen sind zuerst von Bunsen[8]) und dann von Winkler[9]) ausgeführt worden. Der Absorptionskoëffizient α

---

[1]) Dalton, Gilb. Ann. **12** 385 (1802). — [2]) Andrews, Phil. Mag. (5) **1** 78; Galitzin, Diss. Straßb. 1890; van der Waals, Z. phys. Chem. **5** 133; Hunter, Journ. Phys. Chem. **10** 330. — [3]) Braun, Wied. Ann. **34** 943. — [4]) Dewar, Proc. Chem. Soc. 1898/99, Nr. **200** 241. — [5]) Villard, Journ. de phys. (3) **5** 453, Chem. News **78** 297. 309; Benedict, Journ. phys. Chem. **1** 397; Talmadge, ebd. **1** 547; Wood, Z. phys. Chem. **19** 689; Lincoln, ebd. **40** 376. — [6]) Henry, Phil. Trans. **1** 29, Gilb. Ann. **20** 147 (1803). — [7]) Wroblewski, Wied. Ann. **8** 29, **17** 103, **18** 290; Khanikow u. Luginin, Ann. Chim. Phys. (4) **11** 412. — [8]) Bunsen, Lieb. Ann. **93** 10. — [9]) Winkler, Ber. Chem. Ges. **21** 2851, **22** 1764, **24** 89. 3602, **34** 1408.

wird definiert als die Gasmenge in Litern (red. auf 0° und 760 mm), die sich unter gegebenen Umständen (gewöhnlich bei 1 Atm. äußerem Druck) in 1 Liter Wasser löst.

Bei 0° und bei 20° lösen sich z. B. in 1 Liter Wasser folgende Gasmengen:

N_2	bei 0° 0,02035 Lit.	bei 20° 0,01403 Lit.
O_2	„ 0° 0,0489 „	„ 20° 0,0310 „
H_2	„ 0° 0,01930 „	„ 20° 0,01930 „
CO_2	„ 0° 1,7967 „	„ 20° 0,9014 „
SH_2	„ 0° 4,371 „	„ 20° 2,905 „

In andern Flüssigkeiten beträgt a für Kohlensäure bei 25° [1])

in Wasser	0,8256	Alkohol	2,706
„ Glyzerin	0,0302	Essigsäure	4,679
„ Benzol	2,425	Azeton	6,295

Die Gase befinden sich in den Lösungen im Zustande hoher Volumverminderung und Kompression. Angström[2]) berechnet aus dem Volumen der Gase in der Lösung die Drucke für $N_2O_2H_2$ zu 2000—3000 Atm. Die Löslichkeit der Gase geht mit ihrer Kompressibilität parallel[3]). In Salzlösungen ist die Absorption geringer als im Wasser[4]), was damit in Übereinstimmung ist, daß hier ja auch die Binnendrucke kleinere Werte besitzen, die Gase also weniger stark komprimiert werden (vgl. aber Nr. 207).

139. **Gemische von Flüssigkeiten.** Die Flüssigkeiten sind ebenso wie die Gase wohl stets miteinander mischbar[5]), wenn auch mitunter nur in sehr geringem Maße.

Die gegenseitige Löslichkeit als „nicht mischbar“ bekannter Flüssigkeiten bestimmte Herz[6]) bei 20° wie folgt:

in 1 Vol. Wasser lösen sich:		in 100 Vol. lösen sich Vol. Wasser:
Chloroform	0,0042 Vol.	0,0015 Vol.
Ligroin	0,0034 „	0,0013 „
Schwefelkohlenstoff	0,0096 „	0,0017 „
Benzol	0,0008 „	0,0022 „

Werden zwei Flüssigkeiten mit beschränkter Mischbarkeit in genügender Menge zusammengebracht — z. B. Äther und Wasser — so bilden sich zwei Schichten, deren eine hier 90% Wasser und 10% Äther, deren andere 97% Äther und 3% Wasser enthält. Wenn weniger als 10% oder mehr als 97% Äther vorhanden sind, bildet sich naturgemäß nur eine Schicht.

Der Dampfdruck der beiden Komponenten muß in beiden Phasen gleich sein[7]), denn beide sind mit dem Dampfraum im Gleichgewicht. Konowalow fand z. B. bei 19,8° den Dampfdruck über einer gesättigten Lösung von Wasser in Äther zu 432,2 mm, über einer gesättigten Lösung von Äther in Wasser 430,1 mm.

Die gegenseitige Löslichkeit beider Komponenten nimmt mit steigender Temperatur zu und die Zusammensetzungen beider Schichten nähern sich einander an, bis sie bei einer „kritischen Mischungstemperatur“[8]) gleich

[1]) Just, Z. phys. Chem. 37 342. — [2]) Angström, Wied. Ann. 15 297, 33 223; Roth, ebd. 11 1. Es ist zu bemerken, daß dabei das Volumen des Wassers als konstant angesehen wurde. Da aber ganz sicher das Wasser infolge der Änderung des Dissoziationszustandes sein Volumen vermehrt, würden die von den Gasen eingenommenen Volumina kleiner und mithin die Drucke größer werden (vgl. Nr. 107). — [3]) Vgl. auch Winkler, Z. phys. Chem. 55 344; Christow, ebd. 53 321, 55 622. — [4]) Setschenow, Z. phys. Chem. 4 117. — [5]) Eine Ausnahmestellung scheint das Quecksilber einzunehmen, das sich mit andern Flüssigkeiten gar nicht mischt. — [6]) Herz, Ber. Chem. Ges. 31 2669. — [7]) Konowalow, Wied. Ann. 14 84. 219. — [8]) Orme Masson, Z. phys. Chem. 7 500; Natanson, ebd. 9 27.

werden, also in einer Phase zusammenfallen[1]). Dies tritt ein z. B. für Anilin und Wasser bei 165°, Phenol und Wasser bei 68° usw.

Diese Mischungstemperatur kann im speziellen Falle so tief liegen, daß stets bis zum Erstarrungspunkte völlige Mischbarkeit beobachtet wird (Alkohol und Wasser), oder so hoch, daß vorher der vollständige Übergang beider Phasen in Dampf erfolgt (Äther und Wasser)[2]).

Mitunter werden die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß sich in der einen Phase z. B. ein Hydrat bildet. So ist Wasser in Brom fast unlöslich, aber umgekehrt löst Brom sich leicht in Wasser unter Bildung von $Br_2 + 10 H_2O$. Da nun das Hydrat in höherer Temperatur zerfällt, nimmt die Löslichkeit des Br_2 in Wasser mit steigender Temperatur ab (bei 0° 4,17 gr. Br_2, bei 50° 3,52 gr. Br_2 in $100 H_2O$[3]). Aus ähnlichen Gründen sind Diphenylamin und Wasser bei niederen Temperaturen vollständig, bei höheren nur teilweise mischbar.

Sind drei verschiedene Flüssigkeiten gegeben, so können diese eine, zwei oder drei Phasen bilden. So bilden sich z. B. aus Wasser, Äther und Bernsteinsäurenitril bei 2° Cels. folgende Schichten, die bis 56° nebeneinander bestehen.[4])

I.	95,1 Wasser	3,1 Äther	1,6 Nitril
II.	27,9 „	16,4 „	55,6 „
III.	7,5 „	87,5 „	4,8 „

In manchen Fällen können dagegen auch zwei Stoffe, die miteinander beschränkt mischbar sind (42 Teile Chloroform und 16 Teile Wasser bei 18°), durch Zusatz einer dritten Komponente (42 Teile Essigsäure) völlig mischbar werden, wahrscheinlich infolge einer Hydratbildung.

140. **Auflösungen fester Stoffe.** Man muß hier zunächst unterscheiden zwischen wahren Lösungen und „Suspensionen". Letztere sind zwar meist als solche durch Trübung oder Opaleszenz erkennbar. Bei sehr feiner Verteilung der festen Stoffe erhält man aber auch mitunter scheinbar klare Lösungen, in denen die festen Teilchen nur mit Hilfe des Ultramikroskops erkennbar sind[5]). (Seewasser, Farbstofflösungen.)

Die Auflösung eines festen Körpers kann gewissermaßen als ein Verdampfen und nachfolgende Lösung des Dampfes in der Flüssigkeit aufgefaßt werden. Da der Dampfdruck mit der Temperatur zunimmt, wird auch die Löslichkeit der festen Stoffe im allgemeinen steigen.

Eine bekannte Ausnahme bilden die Calciumsalze organischer Säuren der Fettreihe deren Löslichkeit bald stetig abnimmt, bald auch durch ein Minimum geht.[6]) Es lösen sich z. B. in 100 Wasser

Calciumacetat	bei 0° 37,4,	bei 50° 32,8,	bei 100° 29,7 Teile	
Calciumpropionat	bei 0° 42,8,	bei 50° 38,2,	bei 100° 48,4 Teile.	

Die Löslichkeit des $CaSO_4$ nimmt bis 40° zu und sinkt dann wieder. Der Grund dieser eigenartigen Verhältnisse wird im hydrolytischen Zerfall der Salze und in der Hydratbildung des Ca-Oxydes zu suchen sein.

Die Erhöhung des äußeren Druckes befördert die Absorption des Dampfes in der Flüssigkeit, wird also zumeist die Löslichkeit erhöhen. (Für $CuSO_4$ um 3% bei 60 Atm.)[7])

Die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten ist nur selten eine unbe-

[1]) Weitere Literatur siehe besonders Alexejew, Wied. Ann. **28** 305; Ostwald, ebd. **63** 336; Guthrie, Phil. Mag. (5) **18** 22. 495; Bruni, Gazz. chim. **30** I 25; Rothmund, Z. phys. Chem. **26** 433; Schreinemakers, ebd. **23** 417. 648, **25** 305, 27 95. — [2]) Durch eine Vergrößerung des äußeren Druckes kann die Mischungstemperatur hier unter Umständen dennoch erreicht werden. van t'Hoff, Z. phys. Chem. **5** 133; van der Lee, Ber. Amsterd. Ak. **7** 208. — [3]) Winkler, Chem. Ztg. **33** 687. — [4]) Schreinemakers, Z. phys. Chem. **25** 543. — [5]) Raehlemann, Phys. Z. **4** 884; Michaelis, Virchows Arch. **179** 195. [6]) Lumsden, Proc. Chem. Soc. **18** 31; Guthrie, Journ. Soc. Chem. Ind. **20** 223; Mylius u. Wrochem, Ber. Chem. Ges. **33** 3689. — [7]) Sorby, Proc. Roy. Soc. **12** 538; Braun, Wied. Ann. **30** 250, Z. phys. Chem. **1** 259.

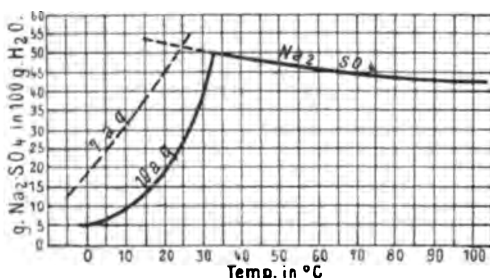
grenzte. Selbst bei der Schmelztemperatur der Salze bilden sich mit Wasser gewöhnlich zwei nicht mischbare Schichten.

Zusätze zum Lösungsmittel, die nicht mit der gelösten Substanz Verbindungen eingehen oder deren Dissoziation beeinflussen, sind im allgemeinen ohne Einfluß auf die Löslichkeit fester Stoffe, da sie auf deren Dampfdruck keine Einwirkung haben. Nur wenn die Zusätze so beträchtlich sind, daß sie den Charakter des Lösungsmittels und seine Absorptionsfähigkeit für Gase wesentlich ändern, wird ein Unterschied bemerkbar.[1]) (Ausfällung von Salzen durch Alkohol aus wässriger Lösung.)

Sind dagegen im festen Körper andre Komponenten gelöst, so wird dessen Dampfdruck und damit seine Löslichkeit in Flüssigkeiten erheblich herabgesetzt.

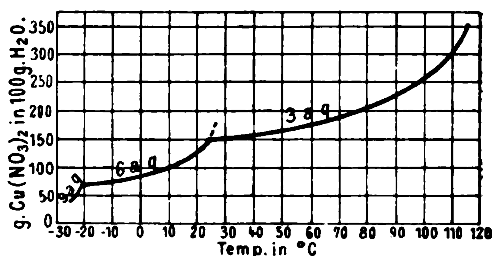
Die Löslichkeit eines Salzes, das mehrere Hydrate bilden kann, ist in hohem Maße abhängig von der Art des mit der Lösung in Berührung befindlichen Hydrates (des jeweiligen Bodenkörpers). Die Löslichkeit der Hydrate ist — bezogen auf die gleiche Menge Anhydrid — um so geringer, je höher ihr Wassergehalt ist, je mehr also der Dampfdruck des Anhydrids in der festen Phase herabgesetzt ist.

Wie die nebenstehende Kurve (Fig. 7) erkennen läßt, steigt die Löslichkeit des festen $Na_2SO_4 + 10\,aq$ bis zur Temperatur von 33° regelmäßig an.[2]) Bei 32,6° zerfällt dieses feste Hydrat aber in Wasser und Anhydrid[3]), das nunmehr den Bodenkörper bildet und dessen Löslichkeitskurve durch den zweiten flach absteigenden Ast gegeben wird.



Na_2SO_4 Natriumsulfat.

Fig. 7.



$Cu(NO_3)_2$ Cuprinitrat.

Fig. 8.

In andern Fällen hat man drei oder mehrere in scharfen Knickpunkten aneinanderstoßende Teile der Löslichkeitskurve, wie z. B. Fig. 8 für $Cu(NO_3)_2$ zeigt.[4])

Beim Natriumsulfat ist noch zu bemerken, daß bis zu etwa 25° auch ein Heptahydrat existenzfähig ist, das aber in Berührung mit Wasser in das schwerer lösliche Dekahydrat übergeht und nur aus stark übersättigten Lösungen kristallinisch erhalten werden kann.

Von wesentlichem Einfluß auf die Löslichkeit fester Stoffe ist auch die Korngröße derselben. Thomson[5]) wies zuerst darauf hin, daß bei kleinen Tröpfchen infolge der größeren Oberflächenkrümmung die Kapillarität kleiner und folglich die Dampfspannung größer sein muß. Ostwald[6]) übertrug diese Betrachtungsweise auf verschieden große Kristalle und konnte in der Tat experimentell bestätigen, daß die kleinen Körner infolge ihrer höheren Dampfspannung leichter löslich sind[7]).

---

[1]) Roth, Z. phys. Chem. **24** 114; Rothmund, ebd. **33** 401; Biltz, ebd. **43** 41; Herz u. Knoch, Z. anorg. Chem. **41** 315. — [2]) Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. **11** 296. — [3]) Dawson u. Williams, Proc. Roy. Soc. **15** 211. — [4]) Funk, Z. anorg. Chem. **20** 412, Ber. Chem. Ges. **32** 96. — [5]) Thomson, Phil. Mag. **42** 448. — [6]) Ostwald, Z. phys. Chem. **34** 495. — [7]) Vgl. auch Hulett, ebd. **37** 385, **47** 357; Schick, ebd. **42** 155; Brillouin, Ann. Chim. Phys. (7) **6** 540; Küster, Z. anorg. Chem. **33** 363; Kohlrausch, Z. phys. Chem. **47** 625.

So fand z. B. Hulett folgende Löslichkeiten von $BaSO_4$ in Wasser von Zimmertemperatur:

grobkörnig	2,29 mg/Liter
nach Zerreiben im Mörser . .	4,15 mg/Liter
nach Schütteln mit Quarzpulver	4,6 mg/Liter

Wenn kleine Kristalle neben großen vorhanden sind, so ist die mit den ersteren im Gleichgewicht stehende Lösung für letztere übersättigt, und es wird daher an demselben Salz auskristallisieren. Die kleinen Kristalle verschwinden also, indem die größeren gleichzeitig wachsen. Die Löslichkeit des Salzes nimmt dabei ab. Hulett fand für fein gepulvertes $BaSO_4$

nach	5	Minuten	3,67 mg/Liter
„	40	„	3,15 mg/Liter
„	120	„	2,89 mg/Liter
„	24	Stunden	2,38 mg/Liter

Im Einklang hiermit steht die Beobachtung von Pasteur[1]), daß die Kristalle an verletzten Stellen leicht beim Weiterwachsen Wucherungen zeigen.

Stöchiometrische Regelmäßigkeiten für die Löslichkeit sind nur in beschränktem Maße aufzustellen. Im allgemeinen wird die Löslichkeit durch chemische Ähnlichkeit der Komponenten befördert. So löst sich Benzol fast gar nicht in Wasser, Phenol, das bereits eine Hydroxylgruppe enthält, schon erheblich besser. Kohlenwasserstoffe sind dagegen in Benzol leicht löslich, im Wasser sehr wenig.

In homologen Reihen ist die Löslichkeit um so größer, je niedriger der Schmelzpunkt ist, und zwar für alle in Betracht kommende Lösungsmittel[2]).

Wenn die Schmelzpunkte in der Reihe unstetig fortschreiten (vgl. Nr. 130), so findet ein Gleiches für die Löslichkeit statt. So ist z. B.[3])

Adipinsäure	(Schm.-P.	149°)	schwer	löslich	in	Wasser
Pimelinsäure	„	105°	leicht	„	„	„
Korksäure	„	140°	schwer	„	„	„
Azelainsäure	„	106°	leicht	„	„	„
Sebacinsäure	„	133°	schwer	„	„	„

Wird eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung langsam abgekühlt, so bleibt mitunter eine größere Menge Salz in Lösung, als dem Sättigungszustand der niederen Temperatur entspricht. Diese Erscheinungen der Übersättigung bilden eine Art Analogie zu den unterkühlten Flüssigkeiten. In beiden Fällen kann die Kristallisation durch eingetragene feste Kristallsplitter ausgelöst werden.

Besonders leicht zu übersättigen sind Lösungen solcher Salze, die als Hydrate mit hohem Wassergehalt ausfallen (Na_2SO_4, Alaune usw.), vermutlich, weil hier die Anordnung in den komplizierten festen Molekülen weniger leicht erfolgt als bei den Anhydriden.

Wenn eine Lösung in bezug auf zwei feste Formen übersättigt ist (z. B. Na_2SO_4 in bezug auf das Heptahydrat und das Dekahydrat [vgl. oben]), so kann der Überschuß in der einen oder andern zum Ausfallen gebracht werden, je nach der Art der eingetragenen Kristallisationskeime.

141. Physikalische Eigenschaften der Lösungen.

Die Dichte von Gasgemischen kann bei verdünnten Gasen additiv aus den Dichten der Komponenten berechnet werden. Nur bei komprimierten Gasen finden Abweichungen statt (vgl. Nr. 137), meist im Sinne einer Dilatation. Für ein Gemisch von 3 Vol. N_2 und 4 Vol. CO_2 bei 30° und 50 Atm. Druck beträgt dieselbe etwa 9%[4]).

Die Dichte flüssiger Lösungen ist von sehr vielen Faktoren abhängig und darum nur selten rein additiv zu berechnen[5]).

[1]) Pasteur, Compt. Rend. **43** 795. — [2]) Carnelley u. Thomson, Journ. Chem. Soc. **1888** 782. — [3]) Lamoureux, Compt. Rend. **128** 998. — [4]) Margules, Wien. Ak. Ber. **97** 1399. — [5]) Vgl. besonders Tammann, Z. phys. Chem. **21** 529.

In den meisten Fällen[1]) findet eine Kontraktion bei Vermischen von Flüssigkeiten statt (z. B. Wasser und Alkohol), selten eine Dilatation (Schwefelkohlensteff oder Chloroform und Alkohol).

Ebenso nehmen feste Stoffe in der Lösung gewöhnlich ein kleineres (scheinbares) Volumen ein als im geschmolzenen Zustande[2]), wie folgende Tabelle lehrt[3]):

Normalgehalt d. wässerig. Lösung	Rohrzucker	NaCl	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	H_3PO_4
0,01	209,5	16,2	— 4,6	39,8
0,1	209,8	16,6	— 2,6	44,0
1,0	211,5	18,0	+ 0,9	46,6
3,0	215,9	19,8	+ 3,7	47,7
im geschmolz. Zustand	215	27	23	52

Selbstverständlich darf die Volumabnahme nicht allein den gelösten Stoffen zugeschrieben werden. Es ist im Gegenteil anzunehmen, daß vielmehr das Wasser eine entsprechende Kontraktion erleidet (vgl. Nr. 54). Die negativen Werte der scheinbaren Volumina für die Salze würden sonst jedes physikalischen Sinnes entbehren. Sie besagen, daß die Lösung weniger Raum einnimmt als das darin enthaltene Wasser im reinen Zustande.

Für die wässerigen Salzlösungen hat Valson[4]) ein Gesetz der Moduln aufgestellt, das die Dichten zu berechnen gestattet aus den gemessenen Dichten äquivalenter NH_4Cl-Lösungen durch Addition konstanter Faktoren für die einzelnen Anionen und Kationen.

Das Dichtemaximum des Wassers liegt bei etwa 4°. Durch Auflösen von Salzen wird dasselbe nach niederen Temperaturen hin verschoben, weil eine Störung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Polymeren des Wassers eintritt[5]).

Die Kompressibilität von Salzlösungen ist zumeist geringer als diejenige des Wassers[6]), entsprechend dem vergrößerten Binnendruck (vgl. Nr. 96).

Die Kapillarspannung der Gemische kann nur bei chemisch sehr ähnlichen Stoffen (z. B. Benzol und Toluol) additiv berechnet werden, sonst zeigt dieselbe bei wechselndem Mengenverhältnis oft Maxima oder Minima[7]).

Bei wässerigen Salzlösungen nimmt dieselbe, wie auch der Binnendruck mit dem Salzgehalte zu. Von der Natur der Kationen scheint der Betrag der Zunahme unabhängig, variiert aber bei verschiedenen Anionen, was mit deren stärkerer Hydratierung in Verbindung zu bringen sein dürfte.[8]) Eine geringere Kapillarität als Wasser haben die Lösungen mancher Säuren (NHO_3, CH_3COOH usw.).

Wenn Flüssigkeitsgemische zwei Schichten bilden, so sind deren Kapillarspannungen verschieden, nähern sich einander aber bis zur Gleichheit bei der kritischen Mischungstemperatur. So ist z. B. im Falle Phenol—Wasser (krit. Temp. 70,5°) für die

	Wasserschicht	Phenolschicht
bei 25°	$a = 4,34$	4,28
„ 55°	$a = 4,09$	4,04
„ 70°	$a = 3,96$	3,96

Die innere Reibung von Gasgemischen ist oft größer als der aus den Reibungen der Komponenten additiv berechnete Wert[9]). Bei flüssigen Gemischen

[1]) Guthrie, Phil. Mag. **18** 495. — [2]) Mit Dilatation lösen sich NH_4Cl, NH_4NO_3, $NH_2(OH)HCl$, $Na_2S_2O_3$. Schiff u. Monsacchi, Z. phys. Chem. **21** 277. — [3]) Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **50** 119, **53** 14, **56** 185. — [4]) Valson, Compt. Rend. **73** 441; Bender, Wied. Ann. **20** 560; Winkelblech, Chem Ztg. **30** 833. — [5]) de Coppet, Compt. Rend. **125** 533, **134** 1208. — [6]) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29** 165; Gilbault, Z. phys. Chem. **24** 385; Guinchant, Compt. Rend. **132** 469. — [7]) Whatmough, Z. phys. Chem. **39** 129. — [8]) Rother, Wied. Ann. **21** 576; Forch, ebd. **68** 801; Limburger, Journ. Am. Chem. Soc. **21** 411; Mc. Gregor, Phil. Mag. (5) **43** 46. 99. — [9]) Sutherland, Phil. Mag. (5) **36** 507; Thiesen, Verh. Phys. Ges. **4** 348; Tänzler, ebd. **8** 222.

hingegen ist sie meist kleiner als derselbe und zeigt bei stetiger Verschiebung der Konzentration nicht selten Maxima oder Minima[1]).

Die Reibung des Wassers wird dagegen durch Zusätze fast stets vergrößert, und zwar ist nach einer von Arrhenius[2]) gegebenen empirischen Formel: $\eta_x = A^{1-x} B^x$, wo A die Reibung des reinen Lösungsmittels, x die Volumteile des gelösten Stoffes und B eine demselben eigentümliche Konstante ist. Die Reibung der Salzlösungen ist wichtig wegen ihres Einflusses auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen und darum oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.[3])

Die spezifische Wärme der Gasgemische berechnet sich bei nicht zu starken Kompressionen nach der Mischungsregel. Auch für Flüssigkeiten ist diese einfache Gesetzmäßigkeit oft zutreffend (z. B. für Gemische von CS_2 und $CHCl_3$)[4]).

In vielen Fällen jedoch ist die spezifische Wärme der Gemische kleiner oder größer als das arithmetische Mittel.[5]) So ist für ein Gemisch von 80% Wasser und 20% Alkohol c = 1,046 (anstatt 0,80 + 0,612 · 0,20 = 0,922). Von Amaury und Jamin[6]) wurde als Regel aufgestellt, daß die beobachtete spezifische Wärme zu der arithmetisch berechneten in demselben Verhältnis steht wie die in analoger Weise bestimmten Volumina, doch trifft diese Regel sehr häufig nicht zu. Eine Beziehung der Abweichung der spezifischen Wärme vom arithmetischen Mittel zu der Wärmetönung beim Vermischen ist thermodynamisch zu erweisen und hat auch stets annähernd bestätigt werden können.

Für Salzlösungen gilt zumeist gut die Regel von Thomsen[7]), nach welcher die Wärmekapazität einfach gleich derjenigen des vorhandenen Wassers zu setzen ist. So ist z. B. für Lösungen von

$NaCl + n \cdot H_2O$,	wenn n = 50	0,938 gr Wasser in 1 gr Lösung	c = 0,931
$NaCl + n \cdot H_2O$,	„ n = 200	0,982 gr „ „ 1 gr „	c = 0,978

Eine genauere und auch für konzentriertere Lösungen (bis n = 25) zutreffende Formel gab Mathias[8]): $c_n = \frac{a+n}{b+n} c_0$, wo c_0 die spezifische Wärme des Wassers, a und b dem Salze eigentümliche Konstanten sind (für NaCl: a = 11,45, b = 20). Es wird dann für

n = 40	c_n berechn.	0,858	beob. 0,863
n = 100	c_n „	0,929	„ 0,931
n = 400	c_n „	0,977	„ 0,978

142. **Lösungen von Gasen und Flüssigkeiten in festen Körpern.** Die festen Körper besitzen die Fähigkeit, Flüssigkeiten und besonders Gase auf ihrer Oberfläche in Schichten von großer Dichtigkeit festzuhalten, zu adsorbieren.

Daß hier nicht einfach eine Anhäufung der Gase durch die Molekularattraktion, sondern wohl eine Auflösung derselben in der Oberflächenschicht vorliegt[9]), scheint daraus hervorzugehen, daß die adsorbierte Menge mit dem äußeren Drucke mehr oder weniger in bestimmtem Verhältnis (nach dem Gesetz von Henry) steht[10]). Bei niederen Temperaturen sind die Abweichungen größer, vermutlich infolge der verlangsamten Diffusion in der festen Phase[11]).

Das adsorbierte Gas befindet sich im Zustande starker Kompresion und ist daher in besonders hohem Maße reaktionsfähig. Aus diesem Grunde befördert Platinmohr die Oxy-

[1]) Thorpe u. Rodger, Journ. Chem. Soc. **71** 360; Dunstan, Z. phys. Chem; **51** 732, **56** 370; Bousfield, ebd. **53** 309. — [2]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **1** 285. — [3]) Reyher, Z. phys. Chem. **2** 744; Wagner, ebd. **5** 31; Kanitz, ebd. **22** 336; Leblanc u. Noyes, ebd. **6** 385; Blanchard, Journ. Am. Chem. Soc. **26** 1315. — [4]) Schüler, Pogg. Ann., Ergbd. **5** 116. 192. — [5]) Wüllner, Pogg. Ann. **140** 478; Reiß, Wied. Ann. **10** 291. Alexejew, ebd. **28** 305; Bussy u. Buignet, Compt. Rend. **64** 330. — [6]) Amaury u. Jamin, Compt. Rend. **70** 1237. — [7]) Thomsen, Pogg. Ann. **142** 337, Journ. pr. Chem. (2) **13** 241. — [8]) Mathias, Journ. d. Phys. **8** 204; Cattaneo, Nuov. Cim. (3) **26** 50. — [9]) Vaubel nimmt sogar die Bildung chemischer Verbindung zwischen Kohle und den Gasen an. Journ. pr. Chem. **74** 232. — [10]) Vgl. Hunter, Journ. Chem. Soc. (2) **3** 100; Mühlfahrt, Drud. Ann. **3** 320. — [11]) Travers, Proc. Roy. Soc. **78** 4. 9.

dation des Wasserstoffs (Döbereiners Feuerzeug), und ebenso ist wohl die Rolle des Cer im Auerstrumpf zu erklären.[1])

Die Gase werden um so leichter adsorbiert, je mehr sie kompressibel sind. Nach älteren Messungen von Saussure[2]) geschieht die Adsorption für $H_2 : O_2 : CO_2 : SH_2 : NH_3$ im Verhältnis 1,8 : 9,3 : 35 : 55 : 90. Mit sinkender Temperatur nimmt die Adsorption zu. 1 cm^3 Kohle bindet bei 0° 4 cc H_2, 18 cc O_2, bei — 185° 135 cc H_2, 230 cc O_2.[3])

Bei der Adsorption werden erhebliche Wärmemengen frei, oft mehr, als die Kondensationswärme der Gase beträgt.

Auch Flüssigkeiten werden auf festen Körpern festgehalten, z. B. Wasser in so erheblicher Menge, daß die Gewichtsbestimmung der Körper dadurch beeinflußt wird[4]). Bei Benetzung fester Körper, besonders feiner Pulver, wird daher eine erhebliche Wärmemenge entwickelt[5]).

Aus Lösungen von Farbstoffen werden durch Kohlepulver usw. bekanntlich sehr oft die gelösten Substanzen niedergeschlagen, und auch Salze erleiden so eine Ausfällung durch Filtrierpapier sowie durch koagulierende Kolloide und im festen Zustande abgeschiedene Niederschläge. Überall lassen sich hier Andeutungen von der Gültigkeit gewisser Verteilungsbeziehungen nachweisen, so daß die Bildung wahrer Lösungen im festen Zustande anzunehmen ist.[6])

Während bei der Adsorption an Kohle, Glaspulver usw. infolge der trägen Diffusion sich nur in sehr dünnen Oberflächenschichten Lösungen bilden, dringen die Gase in viele Metalle tiefer ein und bilden mit diesen in manchen Fällen sogar chemische Verbindungen (Legierungen)[7]).

Palladium absorbiert das 1000fache Volumen an H_2 unter Entwicklung erheblicher Wärmemengen (4000 cal für 1 gr H_2)[8]) und unter Volumvermehrung um mehr als 1,5%.[9]) Der Wasserstoff erleidet dabei eine Kompression bis zur Dichte von 0,62, was einem Drucke von mehr als 1000 Atm. entsprechen würde. Bei der Auflösung von H_2 im Palladium gilt das Henrysche Gesetz ziemlich genau[10]), die Abweichungen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß er in der Form einzelner Atome in die feste Phase eintritt.[11])

Außer Pd haben Pt, Ag, Fe und Cu noch schwächere Aufnahmefähigkeit für Gase, besonders H_2 und O_2.[12])

143. **Feste Lösungen.** Es war bereits erwähnt (Nr. 119), daß isomorphe Stoffe im Kristallgefüge sich vollständig ersetzen können, und daß sogar für gewöhnlich nicht isomorphe Stoffe in dem Gefüge der Kristalle eines andern Salzes dessen Kristallform annehmen und mit ihm dann in jedem Mengenverhältnis zusammen kristallisieren.

Etwas anders liegt der Fall bei den wahren festen Lösungen,[13]) wo ein Stoff in geringer Menge in einem zweiten gelöst ist. Das Mischungsverhältnis ist hier begrenzt, es liegt keine gegenseitige Vertretung von Kristallbausteinen vor und daher zeigen diese Lösungen Diffusionserscheinungen, die bei Mischkristallen fehlen.

Am häufigsten sind feste Lösungen bei den Metallen, die nicht selten miteinander außer chemischen Verbindungen auch feste Lösungen von begrenzter Mischbarkeit bilden. Auch

---

[1]) Fery, Ann. Chim. Phys. (7) **27** 433. — [2]) Saussure, Gilb. Ann. **47** 113. — [3]) Dewar, Compt. Rend. **139** 261, Chem. News **94** 137. — [4]) Rose, Pogg. Ann. **73** 1, **75** 403; Röntgen, Wied. Ann. **3** 321; Briggs, Journ. Phys. Chem. **9** 617. — [5]) Pouillet, Ann. Chim. Phys. **20** 141. — [6]) Schoenbein, Pogg. Ann. **114** 275; van Bemmelen, Z. phys. Chem. **18** 331; G. C. Schmidt, ebd. **15** 56; Walker u. Appleyard, Journ. Chem. Soc. **69** 1334; Whitney u. Ober, Z. phys. Chem. **39** 630; Freundlich, ebd. **57** 385; Evans, Journ. phys. Chem. **10** 290. — [7]) Hoitsema, Z. phys. Chem. **17** 1. — [8]) Favre, Compt. Rend. **58** 1306, **77** 694. — [9]) Hesehus, Journ. Russ. Phys. Ges. **11** 78; Fischer, Drud. Ann. **20** 503. — [10]) Guggenheimer, Phys. Z. **6** 579. — [11]) Winkelmann, Drud. Ann. **6** 104, **8** 388, **16** 782, **19** 1045; Nicol, Parnell u. Richardson, Phil. Mag. (6) **8** 1. — [12]) Mond, Ramsay u. Shields, Proc. Roy. Soc. **62** 290. — [13]) Zuerst so genannt von van t'Hoff, Z. phys. Chem. **5** 322; Retgers, ebd. **4** 593; Küster, Z. phys. Chem. **17** 367.

andere Stoffe als Metalle (z. B. Oxyde, Kohlenstoff) können gelöst sein und wandern in der festen Phase wie in Lösungen.[1])

Nicht zu verwechseln mit den festen Lösungen sind die Lösungen in den scheinbar festen, sehr zähen Flüssigkeiten, wie z. B. Glas.[2]) Hierher gehören die Lösungen der Farbstoffe in der Faser, die oft als „feste Lösungen" fälschlich bezeichnet werden, denn die Faser nimmt nicht die Farbe des festen, sondern des flüssig gelösten Farbstoffes an, das Fuchsin besitzt in der Faser keinen Metallglanz usw. Die Faser muß somit nicht zu den festen Körpern, sondern zu den zähen Flüssigkeiten gerechnet werden.[3])

Zwischen einer flüssigen und einer festen Lösung eines Stoffes in einem andern besteht naturgemäß ein Verteilungsgleichgewicht. Aus einer Lösung von Thiophen in Benzol kristallisiert beim Abkühlen eine feste Lösung aus, in welcher der Thiophengehalt stets 0,42 desjenigen in der flüssigen Phase beträgt.

144. **Kolloide.** Zuerst von Kühn[4]), dann von Graham[5]) wurde beobachtet, daß man die für gewöhnlich fast unlösliche Kieselsäure in einer eigentümlichen löslichen Form erhalten kann, wenn Natriumsilikatlösung mit Salzsäure versetzt und das entstehende NaCl durch Dialyse entfernt wird. In demselben gallertartigen Zustande befinden sich noch zahlreiche andere Kolloide, die sich von andern gelösten Körpern durch ihre geringe Diffusionsgeschwindigkeit (vgl. Nr. 134) und durch die Unfähigkeit zu kristallisieren auszeichnen.

Ein weiteres Merkmal der Kolloide ist ihr hohes Molekulargewicht, das teils wohl durch die Größe des Einzelmoleküls selbst (Eiweiß $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$) teils durch weitgehende Polymerisation (Wolframsäure, Eisenhydroxyd) bedingt wird.

Aus Gefrierpunktsmessungen und Messungen des osmotischen Druckes wurden folgende Molekulargewichte bestimmt:[6])

Eiweiß	14000	Wolframsäure	1750
Gummi	3000	Stärke	25000
Eisenhydroxyd	6000	Kieselsäure	50000

Diese Zahlen sind freilich nur Annäherungswerte, da in den kolloidalen Lösungen geringe Verunreinigungen durch Kristalloide natürlich die Dampfdruckabnahme in verhältnismäßig hohem Grade beeinflussen. Sicher sind sie aber als Minimalwerte anzusehen.

Man bezeichnet die Kolloide mit sehr hohen Molekulargewichten (Eiweiß, Kieselsäure) als typische Kolloide. Von diesen zu den Kolloiden mit kleineren Molekülen ist indessen ein stetiger Übergang, und weiter ebenso zu den Kristalloiden, so daß ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Körperklassen nicht gemacht werden kann. Ebenso schließen sich auf der andern Seite die Emulsionen und Suspensionen stetig an.

Als Kolloide treten auf in erster Linie organische Stoffe (Leimarten, Eiweißkörper, Stärke usw.), ferner anorganische Oxyde, Hydroxyde, Sulfide[7]) und schließlich Elemente (Schwefel, Selen, Bor[8]) usw.), besonders auch die Metalle.

Die kolloidalen Metalllösungen[9]) werden erhalten entweder durch Einwirkung

---

[1]) Colson, Compt. Rend. **93** 1074, **94** 26. — [2]) Im Glas findet bei höheren Temperaturen eine Ionenwanderung der gelösten Elektrolyte statt. Warburg, Wied. Ann. **38** 396. — [3]) Vgl. Witt, Z. phys. Chem. **7** 93; Zacharias, ebd. **39** 468; Kaufler, ebd. **43** 686. — [4]) Kühn, Journ. pr. Chem. **59** 1. — [5]) Graham, Lieb. Ann. **121** 1. — [6]) Pfeffer, Osmot. Unters. Leipzig 1877; Gladstone u. Hibbert, Phil. Mag. **28** 38; Sabanejeff, Journ. Russ. Phys. Ges. **1** 80, **2** 7; Linebarger, Sill. Am. Journ. (3) **43** 218. 426. — [7]) Neuberg u. Neimann, Biochem. Z. **1** 166, glauben aus der Lösung von $Ba(OH)_2$ in Methylalkohol durch H_2SO_4 kolloidales $BaSO_4$ und $BaCO_3$ gefällt zu haben. Es dürfte sich aber wohl um ein Alkoholat handeln, das H_2SO_4 mit niedergerissen hatte. — [8]) Schulze, Journ. pr. Chem. **32** 390. — [9]) Über die kolloidalen Metalllösungen vgl. besonders Carey Lea, Sill. Am. Journ. (3) **37** 476, **38** 47, **48** 343; Barus u. Schneider, Z. phys. Chem. **8** 278; Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. **61** 137. 148, **67** 63; Zsigmondy, Z. phys. Chem. **33** 63; Bredig, ebd. **32** 129 usw., Drud. Ann. **11** 218; Quincke, ebd. **12** 1165.

von Reduktionsmitteln auf Metallsalzlösungen oder durch kathodische Zerstäubung der Metalle.[1]) Ob die Metalle hierin als wahre Kolloide oder als feine Suspensionen vorhanden sind, ist noch nicht in allen Fällen sicherentschieden. Doch dürfte die erste Annahme wahrscheinlicher sein. Jedenfalls ist sicher gestellt, daß die Silberlösungen z. B. nicht etwa als Salze einer eigentümlichen Kollargolsäure[2]) aufzufassen sind. Daß in den Fällungen der Silberlösungen stets noch andere Substanzen gefunden werden, erklärt sich aus der Tatsache, daß die Kolloide anorganische Salze sehr begierig adsorbieren und mit sich niederreißen.

Die kolloidalen Moleküle tragen in Lösungen elektrische Ladungen, sie wandern daher mit dem galvanischen Strom, und dieser Umstand ermöglicht die Abscheidung von Trübungen und Emulsionen[3]).

Die meisten Kolloide tragen negative Ladungen (Metalle, Sulfide, Oxyde), vielleicht weil Stoffe mit kleinerer Dielektrizitätskonstante sich gegen Wasser negativ zu laden pflegen[4]), vielleicht auch durch Adsorption negativer Ionen der daneben vorhandenen Elektrolyte. Andere Kolloide (Hydroxyde) dagegen sind positiv geladen.[5])

Durch Ionen mit entgegengesetzter Ladung werden die Kolloide — wohl nach vorhergegangener Entladung — ausgefällt[6]).

Hierauf beruht die Abscheidung der Kolloide aus dem Flußwasser beim Zusammentreffen mit dem Meerwasser (Deltabildung). Die Fähigkeit der Ionen, Kolloide zu fällen, nimmt zu mit ihrer Diffusionsgeschwindigkeit und ihrer Wertigkeit. Indessen werden auch durch neutrale Kristalloidmoleküle Fällungen verursacht.[7]) Auch verschiedenartige Kolloide mit entgegengesetzten Ladungen fällen sich gegenseitig aus, und zwar stehen hier auf einer Seite die Metalle, Oxyde und Sulfide, auf der andern die Hydroxyde.[8]) Vielleicht beruht auf dieser Tatsache die gegenseitige Einwirkung der Toxine und Antitoxine, sowie mancher Bakterien[9]) aufeinander.

Durch ihre entgegengesetzten Ladungen vermögen schwer auszufällende Kolloide (z. B. Dextrin, Gelatine) leichter fällbare (z. B. Gold) vor der Einwirkung der Elektrolyte zu schützen und so in Lösung zu halten (Schutzkolloide). Andererseits schützt der NaCl-Gehalt der lebenden Gewebe das Eiweiß derselben vor Ausstockung durch andere (anorganische) Kolloide.[10])

Während die Emulsionen und Suspensionen sich infolge der Schwerewirkung langsam absetzen, geschieht dies bei den Kolloiden nicht, solange sie sich im Zustande des gelösten Kolloides (des „Sol")[11]) befinden. Sie gehen teils freiwillig nach längerer Zeit (Altern der Sole), teils beim Erwärmen oder Abkühlen, teils durch ausfällende Wirkung von Elektrolyten in eine unlösliche Form (das „Gel") über, indem sie gerinnen (gelatinieren oder koagulieren)[12]) und ausfallen. Hierbei wird gewöhnlich Wärme frei, so z. B. für 1 gr.atom. Silber 27 cal.

Die einmal gelatinierten Kolloide mit hohem Molekulargewicht (Stärke, Kieselsäure, Eisenhydroxyd, Metalle) gehen, wenn die Temperatur erhöht oder viel Wasser zugesetzt wird, nicht wieder in Lösung (Irreversible Kolloide), während andre (Wolframsäure, Dextrin, Eiweiß) jederzeit wieder in Hydrosole überführbar sind (Reversible Kolloide)[13]).

Bei den letzteren scheint es sich also um ein Gleichgewicht zwischen Hydrosol und

---

[1]) Bredig, Z. phys. Chem. **32** 127. — [2]) Siehe besonders Hanriot, Compt. Rend. **136** 680, **138** 1044. 1448. — [3]) Burton, Phil. Mag. (6) **12** 472. — [4]) Coehn, Wied. Ann. **64** 217. — [5]) Burton, Phil. Mag. (6) **11** 425; Perrin, Compt. Rend. **136** 1388. 1441, **137** 517; Hardy, Z. phys. Chem. **33** 385. — [6]) Bodländer, Z. phys. Chem. **12** 685; Schulze, Journ. pr. Chem. (2) **25** 431, **27** 320, **32** 390; Perrin, Journ. d. Phys. **3** 50; Billitzer, Z. phys. Chem. **45** 307; Henrich, Ber. Chem. Ges. **36** 609. — [7]) Pappada, Gazz. chim. **36** II 259. — [8]) Biltz, Ber. Chem. Ges. **37** 1095. 3138. — [9]) Neißer u. Friedmann, Münch. med. Woch. **1904** 11; Nernst, Z. f. Elektroch. **10** 377. — [10]) Biltz, Z. f. El. **10** 937. — [11]) Das im Wasser gelöste Sol wird als Hydrosol bezeichnet, in organischen Lösungsmitteln als Organosol usw. — [12]) Vgl. besonders die Arbeiten von van Bemmelen, Z. anorg. Chem., Bd. **5—42** 265. — [13]) Hardy, Z. phys. Chem. **33** 326. 385.

Hydrogel + Wasser zu handeln, wenn auch ein bestimmtes Verteilungsverhältnis des Kolloides zwischen dem Zustand als Sol und Gel nicht erwiesen werden konnte, während die Lösungen der typischen Kolloide anscheinend übersättigt sind.[1])

Die Auffassung, daß die Kolloide beim Gelatinieren eine Art feinmaschiges Gewebe bilden, das unter Wärmeentwicklung Wasser kapillar aufsaugt[2]), wird besonders durch die Tatsache unterstützt, daß Elektrolyte in der Gelatine genau wie in reinem Wasser diffundieren.[3]) Es ist bekannt, daß die Gelatine beim Erwärmen das Wasser nur schwer abgibt und daß sie es beim nachträglichen Anfeuchten mit sehr großer Kraft wieder ansaugt. Auch dies spricht für das Vorhandensein von Kapillarwirkungen und es ist sogar versucht auf letzteren eine Erklärung der gesamten Erscheinungen aufzubauen.[4]) Im Widerspruch dazu steht freilich die ultramikroskopische Beobachtung von Zsigmondy[5]), daß die Kolloidteilchen sich in lebhaften Sinuslinien mit etwa der ihrem Durchmesser gleichkommenden Geschwindigkeit durcheinander fortschieben (Brownsche Bewegung)[6]).

145. **Lösungswärme.** Die Herstellung von Mischungen oder Lösungen ist gewöhnlich mit einer Wärmetönung verbunden, die bald positiv bald negativ sein kann.

Sogar dieselbe Substanz kann sich in Wasser mit positiver oder negativer Tönung lösen, je nach der bereits in Lösung vorhandenen Menge derselben Wird z. B. ein gr.mol $CuCl_2$, $2\,H_2O$ in sehr viel Wasser gelöst, so werden + 3710 cal entbunden (Erste Lösungswärme)[7]). Beim Auflösen in einer bereits (nahezu) gesättigten Lösung desselben Salzes dagegen werden — 3000 cal gebunden (Letzte Lösungswärme). Wird ein gr.mol des Salzes in einzelnen Portionen mit so viel Wasser zusammengebracht, daß schließlich eine gesättigte Lösung entsteht, so addieren sich die den einzelnen Portionen entsprechenden verschiedenen Tönungen zur Integralen Lösungswärme, die hier z. B. — 800 cal beträgt. Für andre Salze hat man z. B.

KCl	Erste L. — 4440	Letzte L. — 3850	Integrale L. — 3840
$NaNO_3$	— 5300	— 2170	— 2900

Da es somit von Einfluß ist, in welcher Menge Wasser ein gegebenes Salzquantum gelöst wird, so wird auch eine Wärmetönung auftreten, wenn man zu einer bereits hergestellten Salzlösung noch eine weitere Menge Wasser hinzufügt. (Verdünnungswärme.)

Zwischen der integralen Mischungswärme und dem Dampfdruck der Lösung ist folgende Beziehung abzuleiten:

Wenn 1 Mol. der Substanz I mit x Molekülen der Substanz II vermischt wird, so entsteht eine Lösung, in welcher p_1 und p_2 die Partialdrucke beider Komponenten darstellen, während P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Substanzen waren. Die Wärmetönung Q steht dann mit dem Gewinn an freier Energie = A in der Beziehung (vgl. Nr. 27)

$$dA = \frac{Q}{T}\,dT \quad \text{und} \quad Q = \frac{dA}{dT}\,T$$

Die freie Energie entspricht der Arbeit, welche die beiden Substanzmengen beim Überdestillieren aus dem reinen Zustand in die Lösung infolge der Verminderung ihrer Dampfdrucke leisten (vgl. Nr. 91)

$$A = RT \log \text{nat} \cdot \frac{P_1}{p_1} + x \cdot RT \cdot \log \text{nat} \frac{P_2}{p_2}$$

Daraus wird erhalten:

$$\frac{dA}{dT}\,T = RT\left(\log \text{nat} \frac{P_1}{p_1} + x \log \text{nat} \frac{P_2}{p_2}\right) - RT^2 \frac{d}{dT}\left(\log \text{nat} \frac{P_1}{p_1} + x \log \text{nat} \frac{P_2}{p_2}\right)$$

---

[1]) Ljubavin, Chem. Zentralbl. 1890 **1** 515. — [2]) Wiedemann u. Lüdeking, Wied. Ann. **25** 145. — [3]) Voigtländer, Z. phys. Chem. **3** 316. — [4]) Donnan, Z. phys. Chem. **47** 197. — [5]) Zsigmondy, Kolloide. Jena 1905. — [6]) Smoluchowski, Drud. Ann. **21** 756. — [7]) Reicher u. Deventer, Z. phys. Chem. **5** 559; Deventer u. van de Stadt, ebd. **9** 43; Valson u. Favre, Compt. Rend. **73** 717.

Das erste Glied ist die (vom osmotischen Drucke) geleistete Arbeit beim Vermischen, das zweite Glied entspricht der beobachteten Mischungswärme.

Für die Verdünnungswärme erhalten wir dann durch Differentiation nach x:

$$\frac{dQ}{dx} = - RT^2 \frac{d}{dT}\left(\log \text{nat} \cdot \frac{P_2}{p_2}\right).^{1)}$$

Die Integrale Lösungswärme der Gase in Wasser ist nahezu gleich, bis auf die sofort zu besprechenden Sonderfälle. Man hat für Lösung von 1 gr.mol Gas bei 1 Atm.[2])

Cl_2	4870 cal	HCy	6100	CH_3COOH	5500
CO_2	5880	Cy_2	6800	SH_2	4750

Die Gase befinden sich in Lösungen im Zustande sehr starker Kompression (etwa 10000 Atm., vgl. Nr. 107 und Nr. 138). Wird 1 gr.mol auf diesen Druck komprimiert, so ist die Wärmeentwicklung zu berechnen $= 2{,}273 \log \text{nat} \frac{10000}{1} = 5040$ cal, was annähernd den obigen Werten entspricht.[3])

Wenn die Gase mit dem Wasser Hydrate bilden, so kommt hierdurch noch eine Hydratationswärme dazu und die beobachteten Tönungen werden größer:

HCl	17310 cal	N_2O_5	29800 cal
NH_3	8430	SO_3	24600

Die Mischungswärme der Flüssigkeiten ist selten negativ (z. B. für CS_2 und C_2H_5OH), gewöhnlich da, wo eine Dilatation stattfindet[4]).

In den meisten Fällen hat sie geringe positive Werte, z. B. in Wasser für

Cyanwasserstoff	+ 400 cal	Alkohol	2540 cal
Essigsäure	+ 420 cal	Glyzerin	1510 cal

Nur da, wo sich Hydrate bilden, sind die Beträge größer:

Chloral 11900 Schwefelsäure 17580

Die Auflösung fester Körper kann man so auffassen, als ob dieselben erst geschmolzen und dann mit Wasser vermischt würden. Es kommt also zu der (infolge der gewöhnlich beobachteten Kontraktion) meist positiven Mischungswärme der negativ zu rechnende Betrag der Schmelzwärme hinzu, so daß nicht selten die Lösungswärmen fester Stoffe negativ werden.

Dieser Fall wird naturgemäß vor allem da eintreten, wo die Schmelzwärmen groß sind. Man hat z. B.

	Schmelzwärme	Lösungswärme
C_6H_5OH	2300	— 2075
CH_3COOH fest	2600	— 2130
$NaNO_3$	5560	— 5000
$PbCl_2$	5800	— 6000
$Na_2S_2O_3$ 5 aq	9300	— 10800
Na_2HPO_4 12 aq	23900	— 22900

Von sonstigen Lösungswärmen seien noch genannt:

NaCl — 1180 cal. AgJ — 26600 col. Rohrzucker + 380 „ [5])

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann. **104** 72; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27** 542; Margules, Wien. Ak. Ber. **104** 1243; Dolezalek, Z. phys. Chem. **26** 321. — [2]) In diesen Zahlen ist noch die Arbeit des äußeren Druckes mit 580 cal pro gr.mol enthalten. — [3]) Zu berücksichtigen ist, daß für die hohen Kompressionsdrucke nicht einfach das Boylesche Gesetz angewendet werden darf und daß bei genauer Berechnung größere Wärmetönungen erhalten würden. — [4]) Bussy u. Buignet, Ann. Chim. Phys. (4) **4** 5; Guthrie, Phil. Mag. **18** 495. — [5]) Berechnet nach Zahlen von Ewan, Z. phys. Chem. **31** 23. Die gesättigte Lösung enthält auf 1 gr Zucker 0,477 gr Wasser.

Die positiven Lösungswärmen treten ein bei sehr leicht schmelzbaren Substanzen oder da, wo mit der Auflösung eine Hydratierung verbunden ist (BaO 3450 cal, Na_2O 55500 cal). Hiermit steht im Einklang, daß Anhydride gewöhnlich positive große Lösungswärmen haben, die Hydrate jedoch kleinere oder negative.

$ZnSO_4$	9289 cal[1]	Na_2HPO_4	5100 cal
$ZnSO_4 + H_2O$	4812 „	$Na_2HPO_4 + 2H_2O$	— 400 „
$ZnSO_4 + 5H_2O$	— 1166 „	$Na_2HPO_4 + 7H_2O$	— 11000 „
$ZnSO_4 + 7H_2O$	— 2130 „	$Na_2HPO_4 + 12H_2O$	— 22900 „

Die Regel, daß die Lösungswärme um so stärker positiv ist, je löslicher das Salz[2]) bestätigt dann auch wieder die in Nr. 140 erwähnte Tatsache, daß die Hydrate um so weniger löslich sind, je mehr Wasser sie enthalten.

Über die Beziehung der drei Lösungswärmen zueinander, ist folgendes zu sagen. Das erste Salzmolekül findet sehr viel Wasser vor und kann sich weitgehend hydratieren, das letzte kann dagegen nicht mehr ein so wasserreiches Hydrat bilden, entzieht sogar dem ersten wieder einen Teil seines Hydratwassers. Die erste Lösungswärme ist daher stets positiver als die letzte. Die Abnahme der Lösungswärme mit zunehmender Konzentration ist nahezu stetig, doch können Unregelmäßigkeiten (infolge Bildung intermediärer Hydrate, Dissoziation, Hydrolyse usw.) eintreten, die zu Knicken in der Kurve oder gar der Bildung von Minima Anlaß geben[4]). Wenn keine Hydrate gebildet werden und keine Dissoziation oder Polymerisation statthaft, so sind die erste und letzte und mithin auch die integrale Lösungswärme einander gleich. Stets ist dies naturgemäß bei schwerlöslichen Substanzen der Fall.

Die Veränderlichkeit der Lösungswärme mit der Temperatur kann (nach Nr. 23) aus den spezifischen Wärmen von Wasser, Salz und Lösung berechnet werden. Gewöhnlich nimmt die Lösungswärme mit steigender Temperatur zu, negative Wärmen gehen durch 0 und werden positiv. So ist für $K_2CO_3 + {}^3/_2\,aq + 360\,H_2O$ bei $17,6^0$ $Q = -244$, bei 32^0 $Q = +240$. Bei 25^0 würde also $Q = 0$ sein. Für NaCl ist Q unterhalb 52^0 negativ, darüber positiv[5]).

Eine Beziehung zwischen Lösungswärme und Löslichkeit erhalten wir in folgender Weise. Da die Lösungswärme gewissermaßen der Verdampfungswärme analog ist, können wir die für jene gültige Formel (Nr. 114)

$$L = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \text{nat} \frac{p_2}{p_1}$$

hier übertragen, wenn wir statt der Dampfdrucke die Sättigungskonzentrationen bei den Temperaturen T_1 und T_2 einführen. Man erhält dann die letzte Lösungswärme, da es sich um gesättigte Lösungen handelt[6]).

So ist z. B. für Bernsteinsäure bei 0^0 $c_1 = 2,88$, bei $8,5^0$ $c_2 = 4,22$, also

$$Q = 1,991 \cdot \frac{273 \cdot 281,5}{8,5} \text{lognat} \frac{4,22}{2,88} = 6880$$

Gefunden wird Q = — 6700 cal, d. h. der erforderliche Wärmeaufwand, der der Verdampfungswärme gleichkommt von + 6700 cal, in guter Übereinstimmung mit obigem Werte.

---

1) Valson u. Favre, Compt. Rend. **77** 802. — 2) Pfaundler, Ber. Chem. Ges. **4** 75. — 3) Thomsen, Journ. pr. Chem. (2) **13** 241. — 4) Roozeboom, Z. phys. Chem. **4** 31. — 5) Colson, Compt. Rend. **133** 585. — 6) van t'Hoff, Arch. neerl. **20** 291.

3. Kapitel.

Osmotischer Druck in verdünnten Lösungen.

146. **Verteilungssatz.** Von Berthelot und Jungfleisch[1]) ist der Satz aufgestellt, daß eine Substanz zwischen zwei übereinandergeschichteten nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln sich stets so verteilt, daß das Verhältnis der Konzentrationen denselben Wert besitzt, unabhängig von der Gesamtmenge der gelösten Substanz. Der Verteilungsquotient ist natürlich abhängig von der Natur der drei in Frage kommenden Substanzen sowie von der Temperatur. Das Gleichgewicht zwischen beiden Schichten (Phasen) ist als kinetisches aufzufassen, d. h. so, daß in der Zeiteinheit dieselbe Anzahl von Molekülen der gelösten Substanz die Grenzfläche in beiden Richtungen passieren. Daraus folgt, daß die gelöste Substanz in beiden Phasen denselben Dampfdruck besitzen muß.

So verteilt sich z. B. Bernsteinsäure bei 15° zwischen 100 ccm Wasser und 10 ccm Äther in folgender Weise:

Gesamtmenge	Davon in 10 ccm Wasser	Davon in 10 ccm Äther	Verhältnis der Konzentration
0,029 gr	0,024 gr	0,0046 gr	5,2
0,083 gr	0,070 gr	0,013 gr	5,2
0,143 gr	0,121 gr	0,022 gr	5,4
0,277 gr	0,236 gr	0,041 gr	5,7

Da der Verteilungskoeffizient 5,2 für alle Konzentrationen gilt, so muß dies auch bei gesättigten Lösungen, d. h. einem Überschuß von Bernsteinsäure der Fall sein. Nehmen 10 ccm Wasser 0,514 gr auf, so müssen in 10 ccm Äther $\frac{0,514}{5,2}$ gr, also etwa 0,1 gr löslich sein. Direkt gefunden wurde 0,125 gr (daß diese Zahl etwas größer ist, erklärt sich durch die verminderte Lösungsfähigkeit des Äthers für Bernsteinsäure infolge seiner Sättigung mit Wasser bei Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte. Vgl. Nr. 153).

Von Nernst[2]) wurde der Verteilungssatz dahin präzisiert, daß er nur dann gilt, wenn die gelöste Substanz in beiden Phasen sich im gleichen Molekularzustande befindet.

Die Benzoësäure bildet in wässeriger Lösung einfache Moleküle in Benzol, aber zum größten Teile Doppelmoleküle neben wenigen einfachen. Die Konzentration der letzteren ist, wie später zu erweisen sein wird (vgl. Nr. 162), proportional der Quadratwurzel aus der Zahl der Doppelmoleküle, also hier annähernd der Quadratwurzel aus der Gesamtkonzentration der Benzoësäure im Benzol. Setzen wir nun die Konzentrationen c_1 in 10 ccm Wasser und c_2 in 10 ccm Benzol ohne weiteres in Beziehung, so erhalten wir kein konstantes Teilungsverhältnis. Wohl aber wird der Quotient der beiden Konzentrationen einfacher Benzoësäuremoleküle c_1 und $\sqrt{c_2}$ gemäß dem Verteilungssatze konstant sein.

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1}{\sqrt{c_2}}$
0,0150	0,242	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,970	0,030	0,0293

Ganz ähnlich ist folgender Fall.[3]) Die Pikrinsäure löst sich in Benzol nur in Form

[1]) Berthelot u. Jungfleisch, Ann. chim. phys. (4) **26** 396. 408 (1872). — [2]) Nernst, Z. phys. Chem. **8** 110 (1891). — [3]) Kuriloff, Z. phys. Chem. **25** 419; vgl. auch Rothmund u. Drucker, ebd. **46** 827; Drucker, ebd. **49** 563; Walden; Ber. **34** 4191; Herz u. Lewy, Z. f. El. **11** 818.

einfacher Moleküle, im Wasser dagegen ist ein Bruchteil α derselben in Ionnen zerfallen. Ein konstantes Verhältnis ist somit nicht zu erwarten zwischen c_1 (Benzol) und c_2 (Wasser), sondern nur zwischen c_1 und dem nichtdissoziierten Anteil c_2 $(1-\alpha)$ der im Wasser gelösten Menge.

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	α	$\frac{c_1}{c_2(1-\alpha)}$
0,09401	0,02609	3,6	0,9027	38
0,06339	0,01963	3,2	0,9138	37
0,03590	0,01320	2,7	0,9353	42
0,01977	0,00973	2,0	0,9463	38

Auch in dem ersterwähnten Falle der Benzoësäure ist für die wässerige Phase streng genommen diese (hier aber unwesentliche) Korrektion anzubringen.[1])

Ebenso finden schließlich scheinbare Ausnahmen vom Verteilungssatz oder dem ja nur einen Spezialfall desselben bildenden Henryschen Absorptionsgesetze statt (vgl. Nr. 138), wenn die gelöste Substanz mit dem einen Lösungsmittel eine Verbindung eingeht, z. B. NH_3 mit Wasser bei 0^0[2]). Bei 100^0 zerfällt dieses Hydrat und die Absorption verläuft dem Drucke proportional[3]).

Aus den Abweichungen vom Verteilungssatz kann umgekehrt ein Schluß auf die Natur der Verbindungen zwischen gelöster Substanz und dem einen Lösungsmittel gezogen werden[4]).

147. **Halbdurchlässige Wände.** Grundbedingung bei der Anwendung des Verteilungssatzes war, daß die beiden Lösungsmittel sich nicht (völlig) miteinander mischen, sondern zwei getrennte Phasen bilden. Dieselben Verhältnisse liegen auch vor, wenn zwischen zwei mischbare Flüssigkeiten (z. B. Schwefel kohlenstoff und Benzol) eine für beide undurchlässige Zwischenschicht (z. B. Wasser) eingeschoben wird, die jedoch die gelöste Substanz (z. B. Jod) passieren läßt[5]). Eine zuerst im Schwefelkohlenstoff gelöste Jodmenge wird sich zwischen diesem und dem Wasser im bekannten Verhältnis $c_1 : c_2$ verteilen und weiter von hier in das Benzol einwandern, bis das für diese zweite Verteilung gültige Verhältnis $c_2 : c_3$ der Konzentrationen erreicht ist. Das schließlich erreichte Verteilungsverhältnis $c_1 : c_3$ zwischen Benzol und Schwefelkohlenstoff wird durch die Zwischenschicht dabei nicht beeinflußt, wie besonders im Falle völliger Sättigung aller 3 Schichten leicht erkennbar ist, und ist von der Konzentration c_2 völlig unabhängig.

Der einfachste Fall ist dann der, wo das Lösungsmittel oder Medium auf beiden Seiten einer für dasselbe undurchlässigen Schicht das gleiche ist, die Konzentrationen des diffundierenden Stoffes aber anfangs verschieden sind.

Einen sehr instruktiven Versuch kann man folgendermaßen anstellen. Man bringt in ein Gefäß wässerige Seifenlösung und erzeugt durch Einleiten von Luft darauf Schaumblasen. Wird dann in das Gefäß Kohlensäure eingeleitet, so daß die Luft über dem Schaum stark kohlensäurehaltig wird, so bemerkt man, daß die Seifenblasen sich zunehmend ausdehnen, dadurch, daß zu der in ihnen abgeschlossenen Luft noch Kohlensäure durch die Wasserschicht hinzudiffundiert. Die Kohlensäure, die außen in großer, innen nur in kleiner Konzentration vorhanden ist, sucht sich gleichmäßig in beiden Luftvolumina zu verteilen, denn der Verteilungskoeffizient $c_1 : c_3$ muß hier $=$ 1 sein.

Die Wasserlamelle hat auf das Verteilungsverhältnis — ebenso wie die

[1]) Hendrixson, Z. anorg. Chem. **13** 73. — [2]) Roscoe u. Dittmar, Lieb. Ann. **112** 349. — [3]) Sims, ebd. **118** 345. — [4]) Roloff, Z. phys. Chem. **13** 341; Jakowkin, ebd. **20** 19, **29** 613; Rosza Mihaly, ebd. **24** 13. — [5])Ähnliche Kombinationen verwenden L'Hermite, Ann. Chim. Phys. (3) **43** 420; Crum Brown, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22** 439, Z. f. El. **6** 531; Schweitzer, Z. phys. Unterr. **14** 222.

oben erwähnte Zwischenschicht — keinen Einfluß. Sie wirkt nur als „halbdurchlässige Wand", indem sie der Kohlensäure freien Durchtritt gestattet, nicht aber der Luft. Diese Halbdurchlässigkeit beruht darauf, daß die Kohlensäure sich leicht im Wasser löst, die Luft aber fast gar nicht[1]), und der ganze Vorgang der „Osmose" stellt sich dar als eine zweimalige Anwendung des Verteilungssatzes für Kohlensäure auf die Systeme: Außenraum—Wasserlamelle, Wasserlamelle—Innenraum. Daß die Halbdurchlässigkeit durch die Porengröße der Wasserlamelle bedingt wäre, die Kohlensäuremoleküle (Mol. Vol. ca. 27) durchlassen kann, Luftmoleküle aber (Mol. Vol. ca. 14) nicht, wird wohl niemand behaupten.

Überdies sind von Graham[2]) für die Diffusionskoëffizienten durch Kautschuk-Membranen folgende relative Werte direkt ermittelt worden, die erkennen lassen, daß hier nicht das bei engen Öffnungen gültige Gesetz von Bunsen (Nr. 133) besteht also Proportionalität zum reziproken Wert der $\sqrt{\ }$ aus dem Molekulargewicht, sondern eher eine Beziehung zum Löslichkeitskoëffizienten in einem anderen Lösungsmittel (Wasser):

Diff.-Koëff.	$1/\sqrt{M}$	α (Wasser)
$N_2 = 1$	0,13	0,015
$O_2 = 2,6$	0,17	0,030
$CO_2 = 13,7$	0,15	1,002

Solcher halbdurchlässigen Wände sind bisher eine ganze Anzahl bekannt. So lassen z. B. Platinblech und noch besser Palladiumblech den Wasserstoff weit leichter als andere Gase hindurch.[3]) Auch hier liegt der Erscheinung erwiesenermaßen die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Metallen zugrunde.[4])

Bei den flüssigen Systemen haben besondere Wichtigkeit die halbdurchlässigen Wände, welche Wasser durchlassen, andere in demselben gelösten Stoffe (Salze, Rohrzucker, Alkohole usw.) aber zurückhalten. Hierzu gehören die meisten tierischen und pflanzlichen Membranen sowie kolloidale Häutchen von Ferrocyankupfer[5]), die zur Erhöhung ihrer Stabilität in poröse Tonzellen eingebettet werden.[6])

Wird zwischen eine sehr konzentrierte und eine sehr verdünnte Rohrzuckerlösung, die also im gleichen Volumen verschiedene Wassermengen enthalten, eine solche Membran gebracht, so beginnt das Wasser aus der „verdünnten" Lösung in die „konzentrierte" überzugehen. Es darf hierbei nicht verwirren, daß die im gewöhnlichen Sprachgebrauch als „Lösungsmittel" bezeichnete Substanz — das Wasser — durch die Zwischenschicht geht und nicht wie bei den anfangs erwähnten Systemen die „gelöste Substanz". Es sind ja aber in einer Lösung beide Komponenten prinzipiell gleichberechtigt trotz ihrer verschiedenen Konzentration und es ist ganz willkürlich, welche man als „Lösungsmittel" bezeichnen will. Für die osmotischen Vorgänge kommt es nur allein darauf an, daß die in der Zwischenschicht lösliche Substanz auf beiden Seiten in verschiedener Konzentration

[1]) Absorptionskoëffizienten bei 15°: CO_2 1,002, N_2 0,015, O_2 0,030. — [2]) Graham, Pogg. Ann. **28** 331 **129** 549; Wroblewski, Wied. Ann. **2** 481 **4** 268 **7** 11 **8** 29; Exner, Wien. Ak. Ber. **70** 465 **75** 263; Raoult Compt. Rend. **121** 187; Fusin, ebd. **121** 794. — [3]) Deville u. Troost, C. R. **56** 977; Graham, Phil. Mag. (4) **32** 401. — [4]) Dewar, Proc. Chem. Soc. **183** 192; Mond, Ramsay u. Shields, Proc. R. Soc. **62** 290; Winkelmann, Dr. Ann. **6** 104 **8** 388 **17** 589; Richardson Phil. Mag. (6) **7** 266 **8** 1; Lessing, Ber. Phys. Ges. **4** 569. — [5]) Einen sehr eleganten Versuch mit Ferrocyankupferhäutchen gibt Tammann Wied. Ann. **34** 299 an. — [6]) Traube, Arch. f. Anat. u. Physiol. **1867** 67; Morse u. Frazer, Am. Chem. Journ. **34** 1. Diese Membranen lassen übrigens manche Salze (HCl, NaCl, $NaNO_3$) zum Teil hindurch und machen dadurch mitunter d. Beobachtungen unzuverlässig, wie z. B. bei Adie, Chem. Soc. Journ. **1891** 344; Ponsot C. R. **128** 1447.

vorhanden ist, die Menge und sogar die Natur der anderen Lösungskomponente ist ganz belanglos.

De Vries[1]) benutzte die im Innern der Pflanzenzellen den flüssigen Zellinhalt umgebende Protoplasmahülle als halbdurchlässige Wand. Wird die Zelle in eine Lösung gebracht, die an Zucker oder einem Salz konzentrierter, an Wasser also verdünnter ist, als der Zellsaft, so gibt dieser Wasser nach außen ab, die Hülle zieht sich dann zusammen. Dies hört jedoch auf, sowie die Wasserkonzentration innen und außen gleich ist, sowie beide Lösungen „isotonisch" sind.[2]) Durch Variation der äußeren Konzentration hat De Vries Lösungen verschiedener Stoffe ermittelt, die eben keine Zusammenziehung der Protoplasmahaut veranlassen, die somit als mit dem Zellsaft isotonisch anzusehen sind.

Auch die Blutkörperchen sind mit einer halbdurchlässigen Wand umgeben, die durch Wassereintritt gesprengt wird und den Farbstoff sich nach außen ergießen läßt, wenn die umgebende Lösung wasserreicher ist als der Inhalt der Blutkörperchen. Von Hamburger[3]) und von Löb[4]) ist hierauf eine Methode zur Auffindung isotonischer Lösungen begründet. Ähnlich ist die von Hedin[5]) und von Köppe[6]) ausgearbeitete Methode, bei welcher die der Sprengung vorausgehende Ausdehnung der Blutkörperchen gemessen wird.[7]) Hamburger fand so, daß folgende Lösungen isotonisch sind. Die entsprechenden Angaben von De Vries sind zum Vergleich daneben gesetzt:

	Hamburger	De Vries	Molekular-Gehalt
$NaNO_3$	1,0%	1,01%	0,09986
$NaCl$	0,58%	0,585%	0,100
CH_3COOK	1,03%	0,98%	0,0999

Die in der letzten Spalte angegebenen Molekulargehalte sind nahezu identisch, wodurch bewiesen wird, daß nur die Zahl, nicht aber die Natur der neben dem Wasser vorhandenen Moleküle in Frage kommt.

148. **Osmotischer Druck.** Der Durchtritt einer Molekülgattung durch eine halbdurchlässige Wand in der Richtung eines Konzentrationsgefälles erfolgt von selbst, kann also ein gewisses Quantum Arbeit leisten. Der Druck, welcher die Substanzmenge durch die Wand gewissermaßen hindurchtreibt, wird als „osmotischer Druck" bezeichnet.

Über die Größe desselben gibt uns folgende Betrachtung Aufschluß. Denken wir uns zu beiden Seiten einer wasserdurchlässigen Membran Wasserdampf von den Drucken p_1 und p_2. Würde ein gewisses Quantum dm des Wasserdampfes durch ein Loch der Wand von der Seite höheren Druckes p_1 zu der Seite niederen Druckes übertreten, so wäre der treibende Druck gleich der Differenz $p_1 - p_2$ und die mögliche Arbeitsleistung $dm(p_1 - p_2)$. Tritt das Wasser durch Osmose über, so ist der Arbeitsbetrag $dm\pi$, wo π den osmotischen Druck bedeutet, und der erste Hauptsatz (vgl. Nr. 10) gibt uns sofort die Beziehung $\pi = p_1 - p_2$.

Maßgebend für den osmotischen Druck ist nach unsern früheren Betrachtungen allein die Verschiedenheit in der beiderseitigen Wasserkonzentration, d. h. in der Zahl der in der Zeiteinheit auf die halbdurchlässige Wand auftreffenden Wassermoleküle. Die Gleichung $\pi = p_1 - p_2$ lehrt uns nun, daß wir diesen Konzentrationsunterschied zur Berechnung des osmotischen Druckes so in Rechnung zu setzen haben, als wenn die durchtretende Substanz beiderseits einen ihrer räumlichen Konzentration entsprechenden Gasdruck ausübte.

[1]) De Vries Z. phys. Chem. **2** 423 **3** 103. — [2]) Für die Pflanzenphysiologie interessant ist die Beobachtung von Ricôme C. R. **137** 141, daß die auf salzhaltigem Boden gezogenen Pflanzen wasserärmer als andere sind. — [3]) Hamburger, Z. phys. Chem. **6** 319; Biochem. Zentralbl. **1** 259. — [4]) Löb, ebd. **14** 424. — [5]) Hedin, ebd. **17** 164 **21** 272. — [6]) Köppe, ebd. **16** 261 **17** 552. — [7]) Zu erwähnen sind hier noch die Untersuchungen von Nasse, Arch. Physiol. **2** 114 **11** 140, in denen festgestellt wurde, daß Froschmuskeln ihre Reizbarkeit am wenigsten in einer Reihe von Salzlösungen verlieren, die den gleichen Molekulargehalt besitzen. Diese Messungen aus dem Jahre 1869 dürften mit die ältesten sein.

Da der Verteilungssatz über den Aggregatzustand der betreffenden gelösten Substanz keine beschränkende Annahme macht, so können wir die obigen Betrachtungen von gasförmigen sofort auf flüssige Systeme übertragen.

Der osmotische Druck ist also keineswegs ein Gasdruck, er wird nur mit einem solchen verglichen, und deshalb ist es nicht angebracht, bei höheren Konzentrationen die unter Rücksicht auf bestimmte spezifische Eigenschaften der Gase entwickelten Korrektionen für den Gasdruck (van der Waalsche Gleichung Nr. 93) auf den osmotischen Druck zu übertragen.[1]) Er ist einfach der räumlichen Konzentration der durchtretenden Moleküle proportional und sieht von allen Kraftwirkungen zwischen denselben ab. Die Gasdrucke auf beiden Seiten sind daher nach den Gesetzen für verdünnte (ideale) Gase auch bei hohen Molekülkonzentrationen zu berechnen.[2])

Das flüssige Wasser enthält im Liter $\frac{1000}{18} = 55,5$ gr.moleküle. Nehmen wir 1 gr.mol heraus und ersetzen wir dasselbe durch eine gleiche Anzahl (also ebenfalls 1 gr.mol) Rohrzucker, so treffen jetzt unter denselben Umständen, wo im reinen Wasser 55,5 Moleküle die Zwischenwand berühren und sich lösen können, nur noch 54,5 Wassermoleküle auf. Die Konzentrationsdifferenz beträgt also 1 gr.mol im Liter, und der osmotische Druck berechnet sich zu 22,43 Atm. bei 0°.

In einer 1% Zuckerlösung sind im Liter 10 gr $= \frac{10}{342}$ gr.mol gelöst. Der osmotische Druck gegen reines Wasser berechnet sich also zu $\frac{22,43}{34,2} = 0.656$ Atm bei 0° oder zu $0,656 \cdot \frac{273 + 13,7}{273} 760$ mm Hg $= 524$ mm Hg bei 13,7°. Pfeffer[3]) fand experimentell 525 mm Hg.

Die direkte Messung des osmotischen Druckes geschieht am einfachsten in der Weise, daß man die Zuckerlösung in ein geschlossenes Gefäß bringt, dessen eine Wand halbdurchlässig ist und das mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung steht. Das hinzutretende Wasser veranlaßt dann eine Druckvermehrung im Gefäße und ein Ansteigen des Manometers, bis der erreichte Druck dem osmotischen Drucke gleich ist und nicht mehr Wasser durch die Wand hineingetrieben werden kann.

Da der osmotische Druck sich als Differenz der Gasdrucke berechnen läßt, folgt auch, daß er der absoluten Temperatur proportional sein wird.

Pfeffer fand den osmot. Druck einer 1% Zuckerlösung bei 36° gleich 567 mm Hg, während wir aus obigen Zahlen: $524 \cdot \frac{273 + 36}{213 + 13,7} = 564$ mm Hg berechnen.

Es ist leicht ersichtlich, daß die Anzahl der auf einer Seite der Membran fehlenden Wassermoleküle gleich der Anzahl der gelösten Moleküle sein wird und daß man folglich den osmotischen Druck auch dem Gasdruck gleichsetzen kann, den die gelöste Substanz einnehmen würde, wenn sie im gasförmigen Zustande das Volumen der Lösung erfüllte.[4]) Als Berechnungsweise ist diese Auffassung ebenso berechtigt wie die andere, doch darf sie nicht zu der An-

[1]) Vgl. hierzu Bredig Z. phys. Chem. 4 444; van d. Waals ebd. 5 133; Sutherland, Phil. Mag. (5) 44 493. — [2]) Handelt es sich um d. Osmose zwischen Wasser und einer sehr verdünnten Lösung, so stehen die Wassermoleküle, abgesehen von ihrer räumlichen Konzentration, beiderseits unter nahezu den gleichen Kraftwirkungen der andern Wassermoleküle. Nur wenn einerseits sehr viel fremde Moleküle vorhanden sind, die auf die Wassermoleküle eine besondere Wirkung ausüben (Kontraktion bei der Lösung) ist d. Berechnung des osmot. Druckes zu modifizieren (vgl. Kap. 5). Bei Rohrzuckerlösungen findet keine erhebliche Kontraktion statt. Wohl, Ber. Chem. Ges. 30 455; Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. 56 185. — [3]) Pfeffer, Osmotische Untersuch. Leipzig 1877; auch Ponsot, Bull. Soc. Chim. (3) 19 9, Compt. Rend. 125 867; Naccari, Atti Acc. Linc. (5) 6 32. — [4]) van t'Hoff, Arch. néerl. 20 1885; Z. phys. Chem. 1 481 5 574.

schauung verleiten, daß der gelöste Zucker einen Druck im Manometergefäß des beschriebenen Apparates ausübte. Bei den teilweise sehr hohen osmotischen Drucken in Lösungen (bis zu 100 Atm.) würde man sich dann wundern müssen[1]), daß die Gefäße nicht zersprengt werden, und vor allem, wie die zarten tierischen und pflanzlichen Zellen[2]) 6—10, die Bazillen[3]) sogar 20 und mehr Atmosphären Druck ertragen könnten. Diese Schwierigkeit fällt bei der im Vorstehenden gegebenen Darstellung des osmotischen Druckes als eine Anwendung des Verteilungssatzes[4]) gänzlich fort.

Für die thermodynamische Ableitung der Gesetze des osmotischen Druckes ist übrigens die spezielle Vorstellung, die man sich von der Natur desselben macht, völlig belanglos, wie verschiedentlich bewiesen wurde.[5])

4. Kapitel.

Dampfdruck verdünnter Lösungen.

149. **Dampfdruckerniedrigung in Lösungen.** Das Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe kann man auffassen als eine Verteilung des Dampfes zwischen gasförmiger und flüssiger Phase. Hiernach ergibt sich dann sofort, daß um so mehr Dampf in den Gasraum übergehen wird, je größer die Konzentration der Wassermoleküle in einer wässrigen Lösung ist. Der Dampfdruck des Wassers über einer Lösung ist daher stets geringer als über reinem Wasser, und zwar ist die Dampfdruckverminderung der Konzentration der Lösung an fremden Molekülen proportional.[6])

Wenn also im reinen Wasser, das in bezug auf H_2O 55,5 fach normal ist und für welches der Dampfdruck bei 100° 760 mm beträgt, durch Auflösung von 1 gr.mol Rohrzucker die Konzentration der Wassermoleküle auf 54,5 fache Normalität herabgesetzt wird, so muß der Dampfdruck um $\frac{1}{55,5}$ 760 mm = 13,7 mm sinken. Tammann[7]) stellte experimentell die Abnahme des Dampfdruckes in einfach normalen Lösungen fest bei:

Phosphorsäure	zu	14,0 mm
Milchsäure	„	12,4 „
Glykokoll	„	12,2 „
Asparagin	„	12,4 „

Ganz analoge Resultate erhielt Raoult[8]) bei Lösungen in andern Lösungsmitteln. Wenn auf 100 gr.mol des Lösungsmittels 1 gr.mol gelöster Substanz (Rohrzucker, Harnstoff, Naphtalin, Thymol usw.) kam, so war der Bruchteil der Dampfdruckabnahme bei

[1]) Vgl. besd. Pupin, Diss. Berlin 1889. — [2]) Friedenthal, Zentralbl. Physiologie **17** 437; Tammann, Z. phys. Chem. **8** 635. — [3]) Wladimiroff, ebd. **7** 529. — [4]) Liebig, Lieb. Ann. **121** 78; Tammann, Z. phys. Chem. **10** 263; L. Meyer, ebd. **5** 23; Schreber, ebd. **28** 79; Kahlenberg, Journ. phys. Chem. **10** 141. — [5]) van t'Hoff, Z. phys. Chem. **1** 485 **9** 485; Planck, ebd. **6** 189; Nernst, ebd. **4** 129 **6** 613; Riecke, ebd. **6** 564; Arrhenius, ebd. **1** 632 **3** 119; Boltzmann, ebd. **6** 474 **7** 88. — [6]) Diese Beziehung wurde rein experimentell schon von Wüllner aufgefunden. Pogg. Ann. **103** 529 **105** 85 **110** 564 (1800); Ostwald Lehrb. d. Allg. Chem. I. Aufl. 1883 sprach zuerst den Satz aus, daß die Erniedrigung unabhängig ist v. d. Natur d. gelösten Stoffes u. Raoult C. R. **103** 1125 **107** 442 (1886) erbrachte hierfür den experimentellen Nachweis. — [7]) Tammann, Wied. Ann. **24** 523; Ber. Petersb. Ak. **35** Nr. 9; Dieterici, Wied. Ann. **67** 859; vgl. auch Emden, Wied. Ann. **31** 145; Walker, Z. phys. Chem. **2** 602. — [8]) Raoult, C. R. **103** 1125 **104** 1430 **107** 442.

Wasser	0,0102
Schwefelkohlenstoff	0,0105
Äther	0,0096
Benzol	0,0106

Die relative Dampfdruckverminderung muß von der Temperatur unabhängig sein, da sie ja allein von der Konzentrationsabnahme des Wassers in der Lösung bedingt wird.[1] Der absolute Betrag der Dampfdruckverminderung wächst natürlich mit der Temperatur in gleicher Weise wie der Dampfdruck.

So fand z. B. Smits[2] die Dampfdruckverminderung bei 0° in wässerigen Lösungen von Rohrzucker bei

0,085 gr.mol im Liter $\Delta p = 0{,}00705$ mm
0,779 gr.mol „ „ $= 0{,}0646$ mm

während wir berechnen unter der Annahme, daß der Dampfdruck des reinen Wassers bei 0° 4,62 mm beträgt:

$$\Delta p = 4{,}62 \frac{0{,}085}{55{,}5} = 0{,}00706 \text{ mm}$$

$$\Delta p = 4{,}62 \frac{0{,}779}{55{,}5} = 0{,}0636 \text{ mm}$$

Die Abweichungen finden aus Versuchsfehlern ihre volle Erklärung.

150. **Beziehung zwischen Dampfdruckverminderung und osmotischem Druck.** Weil die Dampfdruckverminderung der Konzentrationsabnahme des Wassers oder mittelbar der Konzentration des gelösten Stoffes proportional ist, ebenso wie der osmotische Druck, so liegt es nahe, eine Beziehung zwischen diesen beiden Größen aufzustellen.

Der osmotische Druck ist gleichzusetzen dem Gasdruck, den die einerseits der halbdurchlässigen Wand fehlenden Wassermoleküle ausüben würden. Die Dampfdruckdifferenz ist ebenso der Gasdruck, den die im Dampfraume bestehende Konzentrationsdifferenz an Wassermolekülen ausübt. Beide Konzentrationsdifferenzen sind aber, wie leicht ersichtlich, durch das Verteilungsverhältnis miteinander verbunden. Dies ist bei reinem Wasser gegeben durch das Verhältnis der Dichten s des Wassers und d des Dampfes. Es ist also, wenn p der Dampfdruck des Wassers, p_1 derjenige der Lösung und π der osmotische Druck:

$$\frac{\pi}{p - p_1} = \frac{s}{d} \text{ und } p - p_1 = \pi \cdot \frac{d}{s}$$ [3]

Wir berechnen z. B. den osmotischen Druck einer 1% Zuckerlösung bei 100° (vgl. Nr. 148) zu $0{,}656 \cdot \frac{373}{273}$ 760 mm Hg.

Das Volumen für 1 gr Wasser beträgt im flüssigen Zustande 1,04 cm³, im Dampfzustande $\frac{22{,}43}{18} \frac{373}{273}$ Liter $= 1703$ cm³.[4] Wir haben also

$$p - p_1 = 0{,}656 \cdot \frac{373}{273}\, 760 \cdot \frac{1{,}04}{1703} \text{ mm} = 0{,}41 \text{ mm}$$

während die direkte Berechnungsweise (Nr. 149) liefert

$$p - p_1 = 760 \cdot \frac{10}{342} \cdot \frac{1}{55{,}5} = 0{,}40 \text{ mm}$$

---

[1] von Babo, D. Spannkraft des Wasserdampfes, Freiburg 1847. — [2] Smits, Z. phys. Chem. 39 385. — [3] Vgl. hierzu van t'Hoff, Z. phys. Chem. 1 494 Arrhenius, ebd. 3115. — [4] Tatsächlich ist das Dampfvolumen kleiner (1,658 Liter) wegen der Polymerisation des Wasserdampfes. Wir müssen von dieser Anomalie bei der Berechnung indessen absehen.

In andrer Weise können wir die gleiche Beziehung ableiten, wenn wir 1 gr.mol Wasser aus reinem Wasser in eine Lösung überführen einmal durch Osmose und dann durch Verdampfung des Wassers, Übergang aus dem Dampf vom Drucke p in den Dampf vom Drucke p_1 und nachfolgende Kondensation. Die vom osmotischen Drucke π geleistete Arbeit ist

$$\pi \cdot v, \text{ wo } v = \frac{M}{1000 \cdot s} \text{ Liter}$$

Der Arbeitsgewinn bei der Überführung des Dampfes ist (vgl. 91)

$$RT \log nat \frac{p}{p_1} \cdot$$

Wir haben, da beide Energiegrößen gleich sein müssen und die Verdampfungs- und Kondensationsarbeit sich ausgleichen

$$\pi = RT \log nat \frac{p}{p_1} \cdot \frac{1000\, s}{M} \text{ Atmosphären}$$

Diese Formel ist mit der obigen identisch, wenn p und p_1 wenig verschieden sind, also für verdünnte Lösungen. R T ist $= p_1 v$, wo v das Volumen eines gr.mol Dampf bei T° in Litern, also $\frac{v\,1000}{n}$ oder $\frac{R\,T}{p_1}\frac{1000}{n}$ das Volum in cm³ eines gr Wasser im Dampfzustande $= \frac{1}{d}$. Wir hätten dann $\pi = \frac{1}{d} s\, p \cdot \log nat \frac{p}{p_1}$

und da bekanntlich $\log nat (1 + \delta) = \delta$, so ist, wenn $\delta = \left(\frac{p - p_1}{p_1}\right)$ gesetzt wird:

$\log nat \left(\frac{p_1 + p - p_1}{p_1}\right) = \left(\frac{p - p_1}{p_1}\right)$ und $\pi = \frac{s}{d}\left(p - p_1\right)$.

151. **Siedepunktserhöhung in Lösungen.** Der Siedepunkt ist bekanntlich die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck den Betrag des Atmosphärendruckes erreicht. Im Falle des reinen Wassers ist dies bei 100° der Fall; ist aber der Dampfdruck des Wassers durch Auflösung eines fremden Stoffes vermindert, so wird die gleiche Dampfspannung erst bei einer höheren Temperatur erreicht. Der Siedepunkt der Lösungen liegt also stets höher, als derjenige des reinen Lösungsmittels, wie schon Faraday[1]) erkannte.

Die Zunahme des Dampfdruckes mit steigender Temperatur kann bei den hier nur in Frage kommenden kleinen Intervallen als nahezu proportional der Temperaturzunahme angesetzt werden. Nach Messungen von Wiebe[2]) beträgt die Dampfspannung des Wassers bei

99,5°	746,52 mm	> 13,48 mm
100°	760, mm	> 13,69 mm
100,5°	773,69 mm	

Wenn also eine normale Zuckerlösung eine um etwa 13,3 mm erniedrigte Dampfspannung besitzt, so wird sie gerade um 0,5° höher erhitzt werden müssen, als reines Wasser damit sie zum Sieden kommt. Nach Versuchen von Beckmann[3]) berechnen wir die Siedepunktserhöhung wässeriger Lösungen von normalem Gehalt für

Rohrzucker zu 0,509°
Mannit zu 0,514°

Eine theoretische Berechnung der Siedepunktserhöhung ist zuerst von van t' Hoff auf thermodynamischer Grundlage gegeben worden.

Wenn von N Wassermolekülen n durch fremde Moleküle ersetzt werden, so beträgt nach den früheren Darlegungen die Dampfdruckerniedrigung

$$p - p_1 = p \cdot \frac{n}{N}.$$

[1]) Faraday, Ann. Chim. Phys. 20 324. — [2]) Wiebe, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes, Braunschw. 1894. — [3]) Beckmann, Z. phys. Chem. 6 437.

Wir hatten nun früher die Beziehung gefunden (Nr. 119)

$$\frac{d \log \text{nat}\, p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2},$$ wo λ die Verdampfungswärme für 1 gr.mol bezeichnet. Nehmen wir an, daß λ konstant sei, was für kleine Temperaturintervalle zulässig ist, so wird gelten nach Integration

1. für reines Wasser $\log \text{nat}\, p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{const.}$

2. für die Lösung $\log \text{nat}\, p_1 = -\frac{\lambda}{RT_1} + \text{const.}$

oder durch Subtraktion: $$\log \text{nat} \frac{p}{p_1} = -\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)$$

Nun ist bekanntlich, wenn δ nahezu $= 1$ ist, $\log \text{nat}\, \delta = 1 - \delta$, also

$$\log \text{nat} \frac{p}{p_1} = 1 - \frac{p}{p_1} = \frac{p - p_1}{p}$$

und daher: $$\frac{n}{N} = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{T_1 - T}{T_1 T}\right)$$

und weil T nahezu $= T_1$ ist: $T_1 - T = \frac{n}{N}\frac{T^2 R}{\lambda}$

Um uns nun der gewöhnlichen Rechnungsweise anzuschließen, beziehen wir die Anzahl n der fremden Molekäle nicht auf N·Moleküle des Wassers, sondern auf 100 gr desselben (**Raoult**). Ist M das Molekulargewicht des Wassers, so wird $$T_1 - T = \varDelta T = \frac{n}{N} \cdot \frac{NM}{100} \cdot \frac{T^2 R}{\lambda}$$

Die Gaskonstante ist $= 2$ zu setzen, und da λ die molekulare Verdampfungswärme bezeichnet, so ist $\frac{\lambda}{M} = l$ die Verdampfungswärme für 1 gr Wasser. Somit wird schließlich $$\varDelta T = n \cdot \frac{2}{100}\frac{T^2}{l} = 0{,}02\, \frac{T^2}{l}\, n.$$

Der Faktor $0{,}02\, \frac{T^2}{l} = E$ wird als **molekulare Siedepunktserhöhung** bezeichnet und stellt die Erhöhung des Siedepunktes dar, die eintritt, wenn zu 100 gr des Lösungsmittels 1 gr.mol der gelösten Substanz hinzugefügt wird.

Für **Wasser** ist (siehe oben) $E = 0{,}02 \cdot \frac{(273 + 100)^2}{535{,}9} = 5{,}2^0$. Wir berechnen sonach die Siedepunktserhöhung einer Rohrzuckerlösung, die aus 100 gr Wasser und 4,86 gr Rohrzucker $= \frac{4{,}86}{342}$ gr.mol gebildet wird, zu $\frac{4{,}86}{342} \cdot 5{,}2^0 = 0{,}074^0$, einer Lösung, die in gleicher Weise 21,68 gr Rohrzucker enthält zu $\frac{22{,}68}{342} \cdot 5{,}2^0 = 0{,}329^0$. **Beckmann**[1]) fand experimentell $0{,}069^0$ resp. $0{,}317^0$.

Für **Alkohol** ist zu setzen: $l = 214{,}3$ cal. $T = (273 + 78{,}3)^0$ und daraus $E = 11{,}5^0$. Für eine Lösung von 2,76 gr Salizylsäure (M = 138) in 100 gr Alkohol ergibt sich die Siedepunktserhöhung $\varDelta T = \frac{2{,}76}{138}\, 11{,}5 = 0{,}230^0$ (gefunden $0{,}229^0$).

Für **Chloroform** ist zu setzen: $l = 61{,}0$ cal. $T = (273 + 61{,}2)^0$ und daraus $E = 36{,}6^0$. Für eine Lösung von 1,67 gr Naphtalin (M = 128) in 100 gr Chloroform ergibt sich die Siedepunktserhöhung $\varDelta T = \frac{1{,}07}{128} \cdot 36{,}6 = 0{,}478^0$ (gefunden $0{,}475^0$).

[1]) **Beckmann**, Z. phys. Chem. 6 437.

152. **Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen.** Das flüssige Wasser steht mit dem Eis dann im Gleichgewicht, wenn die Dampfdrucke beider Phasen dieselben sind (vgl. Nr. 126). Solange dies nicht der Fall ist, wird die leichter verdampfbare Phase zur andern überdestillieren, das heißt sich vollständig in dieselbe umwandeln.

Die Dampfdruckkurven des Wassers und des Eises verlaufen etwa so, wie in der Fig. 9 dargestellt ist. Sie schneiden sich bei (nahezu) 0°, das heißt dem Schmelzpunkt des Eises.

Durch Auflösen eines beliebigen Stoffes im Wasser wird die Dampfspannung des letzteren herabgesetzt und zwar um den gleichen Bruchteil

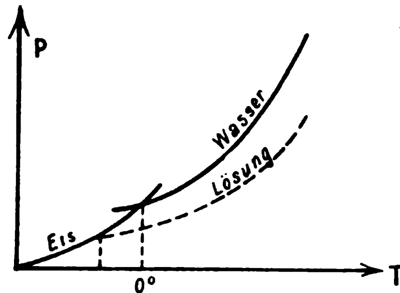


Fig. 9.

(z. B. $^1/_8$ des Betrages) bei jeder beliebigen Temperatur. Die Dampfdruckkurve der Lösung wird dann so verlaufen, wie die punktierte Linie der Figur darstellt. Aus den Lösungen kristallisiert (im allgemeinen) reines Eis aus, der Dampfdruck des Eises bleibt also derselbe, gleichviel ob es sich in Berührung mit dem Wasser oder in Lösung befindet.

Der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve des Eises mit derjenigen der Lösung liegt aber notwendig gegen den Schnittpunkt mit der Kurve des Wassers nach der Richtung der abnehmenden Temperaturen hin verschoben. Das Eis steht also mit den Lösungen bei um so tieferer Temperatur im Gleichgewicht, je konzentrierter die Lösung ist, das heißt der Gefrierpunkt der Lösung liegt stets tiefer als derjenige des reinen Lösungsmittels, wie schon Blagden[1]), Rüdorff[2]) und de Coppet[3]) rein empirisch gefunden hatten.

Weil nun in den kurzen in Betracht kommenden Strecken 1) die Kurven als gerade Linien angesehen werden dürfen, 2) die Dampfdruckkurven der Lösungen der Kurve des Wassers nahezu parallel sind, so wird der Schnittpunkt nahezu proportional der Erniedrigung des Dampfdruckes in der Lösung, d. h. proportional der Anzahl der im Wasser gelösten Moleküle verschoben. Die Gefrierpunktsdepression ist sonach der Konzentration der Lösung proportional (Raoult)[4]). Es gilt hier somit dieselbe Regel wie für die Erniedrigung des Dampfdruckes und die damit zusammenhängende Erhöhung des Siedepunktes.

Auch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist durch eine Beziehung gegeben, die der oben (vgl. Nr. 151) abgeleiteten molekularen Siedepunktserhöhung durchaus analog ist.[5]) Wir haben: $E = 0{,}02 \frac{T^2}{w}$, wo T die ab-

[1]) Blagden, Phil. Trans. **78** 277 (1788). — [2]) Rüdorff, Pogg. Ann. **114** 63 **116** 55 **145** 599. — [3]) de Coppet, Ann. Phys. Chim. (4) **23** 366 **25** 502 **26** 98. — [4]) Raoult, Compt. Rend. **87** 167 **94** 1517 **95** 188 u. 1030 **124** 885 **125** 751 Z. phys. Chem. **27** 617. — [5]) Diese Beziehung ist 1885 von van t'Hoff abgeleitet. Vorher war sie empirisch schon von Guldberg, Compt. Rend. **70** 1349 (1870) aufgestellt.

solute Temperatur des Gefrierpunktes, w die Schmelzwärme für 1 gr Wasser bedeutet.

Für Wasser ist z. B. w = 80,3 T = 273 also E = 18,5°.[1]) Die Beobachtungen von Raoult[1]) geben z. B. folgende Resultate in wässrigen Lösungen: 0,97 gr Rohrzucker in 100 gr Wasser $\varDelta$ T = 0,053° (beob. 0,053) und 1,195 gr Alkohol in 100 gr Wasser $\varDelta$ T = 0,48° (beob. 0,476).

Für Essigsäure ist W = 43,2 T = 290, also E = 38,8°. 0,1 gr.mol Chloroform in 100 gr Essigsäure ergab. $\varDelta$ T = 3,86° und 0,1 gr.mol Schwefelkohlenstoff. $\varDelta$ T = 3,89° (berechnet 3,88°).

153. **Löslichkeitserniedrigung eines Stoffes durch Zusätze.** Der Ätherdampf löst sich gemäß dem Henryschen Gesetze (Nr. 138) im Wasser proportional seiner Konzentration im Dampfraume auf. Diese ist aber proportional dem Dampfdruck. Steht also Äther in Berührung mit Wasser, so wird sich umsomehr Äther darin lösen, je größer der Dampfdruck desselben ist, denn durch Mischung der flüssigen Phasen muß derselbe Gleichgewichtszustand erreicht werden wie durch ein Überdestillieren des Äthers zum Wasser.

Setzt man nun zum Äther einen Stoff hinzu, der sich in demselben auflöst, nicht aber im Wasser, so wird sein Dampfdruck herabgesetzt proportional der Anzahl der gelösten Moleküle. Es ist sonach zu erwarten, daß die Löslichkeit des Äthers in Wasser in gleicher Weise abnimmt (Nernst).[2])

Tolloczko[3]) brachte 144,2 gr Wasser zusammen mit 12,29 gr Äther. Dabei lösten sich 10,76 gr Äther im Wasser auf. Der Rest 1,532 g = 0,0207 gr.mol blieben als zweite flüssige Phase in Berührung mit dem Wasser zurück. Werden dann im Äther 0,0267 gr = 0,000274 gr.mol Xylol gelöst, so wird dessen Dampfdruck verkleinert im Verhältnis der räumlichen Dilatation der Moleküle in der Phase, also im Verhältnis

$$\frac{0{,}0207}{0{,}0207 + 0{,}000274} = 0{,}9875.$$

Es werden dann dementsprechend auch nicht mehr 10,76 gr, sondern nur noch 10,76 · 0,9875 gr Äther im Wasser gelöst werden, es treten also 10,76—10,03 = 0,13 gr Äther aus dem Wasser heraus. Tolloczko fand 0,104 gr. Die Differenz hat ihren Grund in Versuchsfehlern sowie darin, daß die Löslichkeit des Wassers im Äther unberücksichtigt blieb, die den Dampfdruck desselben von vornherein herabsetzt und den Einfluß des Xylolzusatzes verwischt.

154. **Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Stoffe.** Wie wir in Nr. 149 sahen, wird der Dampfdruck des Wassers bei 100° um 13,7 mm erniedrigt, wenn im Liter Wasser 1 gr.mol einer beliebigen Substanz gelöst ist. Wenn nun a gr einer Substanz aufgelöst werden, deren Molekulargewicht M unbekannt ist, und man beobachtet eine Dampfdruckerniedrigung $\varDelta$ p, so kann man die Beziehung ansetzen

$$\varDelta p = \frac{a}{M} \cdot 13{,}7$$

und hieraus M berechnen. Hierauf läßt sich eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Substanzen begründen, wenn es gelingt, die Dampfdrucke mit genügender Genauigkeit zu messen.[4])

---

[1]) Die Schmelzwärme ändert sich mit T, also wird E bei großen Depressionen des Gefrierpunktes einen etwas anderen (kleineren) Wert haben müssen. Beckmann, Z. phys. Chem. **2** 715; Goebel, ebd. **53** 233; Drucker, Z. f. El. **11** 904. Als besten Wert der Beobachtung kann man für verdünnte Lösungen wohl 18,72 annehmen. Raoult, Ann. Chim. Phys. (7) **10** 79. — [2]) Nernst, Z. phys. Chem. **6** 16. — [3]) Tolloczko, ebd. **20** 389. Andere Beispiele s. Küster, Ber. Chem. Ges. **27** 321; Rothmund u. Wilsmore, Z. phys. Chem. **40** 611; Snell, Journ. phys. Chem. **2** 457; Bödtker, Z. phys. Chem. **22** 505. — [4]) Vgl. hierzu Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) **20** 401; Tammann, Mem. Ak. Petersb. **35** Heft 9; Beckmann, Z. phys. Chem. **4** 532; Will u. Bredig, Ber. Chem. Ges. **22** 1084; Rayleigh, Z. phys. Chem. **37** 713; Dieterici, Wied. Ann. **42** 513 **62** 616; Smits, Z. phys. Chem. **39** 385.

In ganz analoger Weise würde natürlich der osmotische Druck der Lösungen zu benutzen sein.

Leider sind aber in beiden Fällen die Messungen nur schwer mit der erforderlichen Genauigkeit auszuführen, und praktisch verwendbar sind derartige Methoden erst geworden durch die Benutzung der Siedepunktserhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung in Lösungen.

Haben wir eine Auflösung von a gr oder $\frac{a}{M}$ gr.mol einer Substanz in 100 gr Wasser und beobachten wir die Siedepunktserhöhung Δt, so ist (vgl. Nr. 151) anzusetzen: $\Delta t = \frac{a}{M} E$ und $M = a \cdot \frac{E}{\Delta t}$.

Wenn z. B. 30,08 gr $HgCl_2$ in 100 gr Alkohol ($E = 11,5^0$) gelöst sind, so ist die beobachtete Siedepunktserhöhung $\Delta t = 1,275^0$, und wir berechnen $M = 30,08 \cdot \frac{11,5}{1,275} = 271$, was genau dem theoretischen Werte entspricht.

Löst man nun aber 19,93 gr $HgCl_2$ in 100 gr Wasser auf ($E = 5,2^0$), so ist $\Delta t = 0,325$ und es wird $M = 319$ gefunden, während 271 der normale Wert sein würde. Daß das Molekulargewicht sich hier zu groß herausstellt, ist durch eine, auch noch anderweitig erweisbare, Polymerisation der $HgCl_2$-Moleküle zu erklären. Bei größerer Verdünnung wird

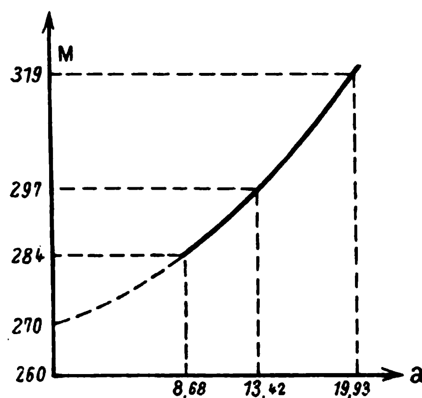


Fig. 10.

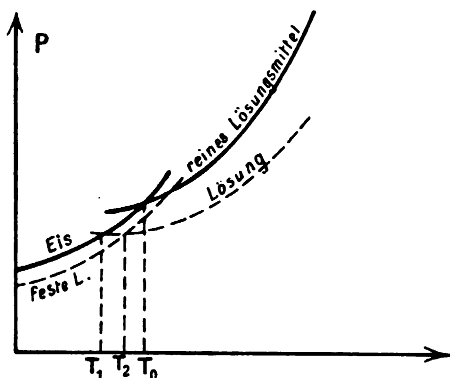


Fig. 11.

die Polymerisation geringer. Lösen wir in 100 gr Wasser nur 13,42 gr $HgCl_2$ auf, so ist $\Delta t = 0,235$ und $M = 297$; lösen wir 8,68 gr $HgCl_2$ so ist $\Delta t = 0,159$ und $M = 284$. Um das von der Polymerisation unabhängige Molekulargewicht des $HgCl_2$ zu erhalten, bedient man sich am besten eines graphischen Extrapolationsverfahrens, das den Übergang von den obigen an endlichen Konzentrationen festgestellten Zahlen auf die unendlich große Verdünnung ergibt und nahezu $M = 271$, den theoretischen Wert liefert (s. Kurve Fig. 10).

Den experimentellen Ausbau der Methode der Siedepunktsbestimmungen verdankt man in erster Linie Beckmann[1]) und seinen Schülern.

In genau der gleichen Weise kann die Messung der Gefrierpunktserniedrigung zur Molekulargewichtsbestimmung für den gelösten Stoff dienen, die ebenfalls leicht auszuführen ist[2]), sofern es sich nicht um die letzte Genauig-

[1]) Beckmann, Z. phys. Chem. **4** 532 **6** 437 **8** 223 **18** 473 **40** 129 **44** 161 **46** 853. Frühere Versuche sind schon gemacht von Raoult, Compt. Rend. **87** 167. — [2]) Raoult, Ann. Chim. Phys. (6). **2** Z. phys. Chem. **9** 343 **27** 617; Eykman, ebd. **4** 497; Beckmann, ebd. **2** 638 **7** 324 **22** 616.

keit bei sehr verdünnten Lösungen handelt[1]). Bei konzentrierteren Lösungen ist zu berücksichtigen, daß E mit der Temperatur ein wenig veränderlich ist und dadurch Korrektionen notwendig macht.

Besonders interessant ist ferner der Fall, wo nicht reines Eis, sondern eine feste Lösung auskristallisiert. In diesem Falle ist die beobachtete Depression des Gefrierpunktes stets zu klein, ja es kann sogar eine Erhöhung des Gefrierpunktes eintreten.

Die Lage der Dampfspannungskurven zueinander wird dann durch Figur 11 veranschaulicht, die im Vergleich zu Figur 9 der Nr. 152 ohne weiteres verständlich ist, wenn man bedenkt, daß auch der Dampfdruck des Eises durch gelöste Stoffe proportional zu deren Konzentration herabgesetzt werden muß.

Die gelöste Substanz verteilt sich dann zwischen flüssiger und fester Phase, und je nach dem Verteilungsverhältnis wird der Dampfdruck der einen oder der andern mehr erniedrigt. Ist die Erniedrigung — wie in der Figur angedeutet — für den festen Zustand kleiner, so liegt der tatsächlich beobachtete Gefrierpunkt T_2 zwischen dem des reinen Lösungsmittels T_0 und dem ohne Bildung der festen Lösung zu erwartenden. Ist die Erniedrigung für beide Zustände nahezu gleich, so fällt T_2 mit T_0 zusammen und im dritten Falle wird T_2 höher als T_0 liegen können. Solche Fälle liegen vor bei Lösungen von Jod und Thiophen in Benzol, von β-Naphtol in Naphtalin, Jodoform in Bromoform usw.[2])

5. Kapitel.

Osmotischer Druck und Dampfdruck konzentrierter Lösungen.

155. **Osmotischer Druck.** Bei der Berechnung desselben für verdünnte Lösungen hatten wir in Nr. 148 angenommen, daß auf einer Seite der halbdurchlässigen Wand reines Wasser (55,56 gr.mol im Liter), auf der andern eine Lösung war, die aus 54,56 gr.mol Wasser und 1 gr.mol Rohrzucker bestand. In der gleichen Zeit stießen dann einerseits 55,56, anderseits 54,56 Moleküle Wasser auf die Wand und der osmotische Druck ergab sich als die Differenz des beiderseitigen Partialdruckes der als Gase aufgefaßten Flüssigkeiten, d. h. bei 16^0 $\pi = 23{,}74\ (55{,}56 - 54{,}56)$ Atm.

Haben wir nun aber z. B. eine Rohrzuckerlösung von 121 gr im Liter, so ist deren spezifisches Gewicht $= 1{,}046$. Dieselbe besteht also aus $\frac{121}{342} = 0{,}364$ gr.mol Rohrzucker und $\frac{925}{18} = 51{,}38$ gr.mol Wasser, d. h. sie enthält im Liter nicht 55,56, sondern nur $(51{,}38 + 0{,}364)$ gr.mol. Es treffen sonach unter 51,74 Molekülen 51,38 Wassermoleküle auf und von 55,56 Molekülen würden $\frac{51{,}38}{51{,}74} \cdot 55{,}56 = 55{,}18$ Wassermoleküle die Wand berühren.

[1]) Vgl. hierzu Nernst u. Abegg Z. phys. Chem. **15** 681 Abegg ebd. **20** 221 und Wied. Ann. **64** 486; Ponsot, Bull. Soc. Chim. (3) **17** 395; Loomis, Z. phys. Chem. **32** 578; Hausrath, Drud. Ann. **9** 522. — [2]) Vgl. hierzu van t'Hoff, Z. phys. Chem. **5** 388; Küster, ebd. **5** 601 **8** 577 **13** 452 **17** 355; Beckmann, ebd. **17** 120 **22** 609; van Bijlert, ebd. **8** 343; Miolati, ebd. **9** 649; Tammann, Z. anorg. Chem. **45** 24 **47** 289; Bruns, Acc Akk. Linc. **7** 166; Garelli, Gazz. chim. **23** I 354 **24** I 229.

Den osmotischen Druck würden wir dann hier in gleicher Weise wie oben zu berechnen haben $\pi = 23{,}74\ (55{,}56 - 55{,}18) = 9{,}02$ Atm. (anstatt 8,65 Atm.).

In gleicher Weise wurden die in folgender Tabelle enthaltenen Werte gefunden. Daneben sind vermerkt die ohne Korrektion berechneten, sowie die experimentell von Berkeley und Hartley[1]) gefundenen Zahlen.

Dichte	gr.mol Zucker im Liter	gr.mol Wasser im Liter	osmot. Druck		
			ber. ohne Korrektion	ber. mit Korrektion	gefd.
1,046	0,364	51,38	8,6	9,0	9,5
1,091	0,702	47,28	16,6	19,2	21,3
1,137	1,052	43,16	25,1	28,8	32,0
1,160	1,230	41,11	29,2	38,2	43,0

Es ist ersichtlich, daß die korrigierten Werte der Beobachtung erheblich näher kommen als die andern. Daß keine völlige Übereinstimmung vorhanden ist, beruht darauf, daß wir verschiedene Nebenumstände außer acht gelassen haben, z. B. 1. die Verminderung der Wassermoleküle durch Anlagerung an den Zucker. Nehmen wir die Bildung eines Monohydrates an, so hätten wir statt 41,11 nur 41,11—1,23 freie = 39,88 Wassermoleküle und π würde = 42,4 Atm.

2. Die Anzahl der gr.mol Wasser im Liter beträgt infolge der Polymerisation weniger als 55,56. Es werden beiderseits der Wand wohl nur die Monomeren in Frage kommen; deren Verhältnis zur Gesamtzahl wird aber durch gelöste Stoffe verschoben (vgl. Nr. 54).

156. **Dampfdruck konzentrierter Lösungen.** Die Abnahme des Dampfdruckes in einer Lösung steht in enger Beziehung zum osmotischen Drucke, da es sich hier ebenfalls um das Verteilungsgleichgewicht der Wassermoleküle zu beiden Seiten der Oberfläche handelt (vgl. Nr. 150). Haben wir in der Lösung m Wassermoleküle und n gelöste Moleküle, so ist, wie leicht ersichtlich (vgl. Nr. 155)

$$\frac{p_1}{p} = \frac{m}{m+n}\ 55{,}56 : 55{,}56 = \frac{m}{m+n}$$

$$\text{und } \frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{m+n}.$$

Setzen wir (vgl. Nr. 150) $\frac{p-p_1}{p_1}$ oder auch, da p_1 nahezu gleich p ist, $\frac{p-p_1}{p} = \log \text{nat} \frac{p}{p_1}$ und führen wir ein die Anzahl x_1 der auf 1 gr.mol Wasser in der Lösung entfallenden Salzmoleküle $= \frac{n}{m}$, so wird: $\ln p - \ln p_1 = \frac{n}{m+n} = \frac{x_1}{1+x_1}$.

Für eine zweite Lösung (p_2 und x_2) würde dieselbe Beziehung gelten, und wir erhalten durch Subtraktion

$$-(\ln p_1 - \ln p_2) = \frac{x_1 - x_2}{(1+x_1)(1+x_2)}$$

die wir auch schreiben können:

$$-\frac{d}{dx} \ln p = \frac{1}{(1+x_1)(1+x_1+dx)}\ ^{2)} = \frac{1}{(1+x)^2}$$

[1]) Berkeley u. Hartley, Proc. Roy. Soc. **73** 436.

[2]) Vgl. hierzu die empirisch von Dolezalek, Ber. Phys. Ges. **5** 4, gefundene Gleichung $-\frac{d \ln p}{dx} = \text{Const.}$, die mit obiger Beziehung nahezu identisch ist, da x nicht in weiten Grenzen veränderlich ist.

Für wässrige Rohrzuckerlösungen bei 0° berechnen wir nach der obigen Formel folgende Dampfdrucke — Erniedrigungen in mm Hg. Zum Vergleich sind die von Smits[1]) experimentell gefundenen daneben gestellt.

gr.mol Zucker auf 1000 gr Wasser	$p - p_1$ berechn.	$p - p_1$ beob.
0,0849	0,00706	0,00705
0,1729	0,01433	0,01439
0,2834	0,02345	0,02366
0,4541	0,03745	0,03972
0,7791	0,06389	0,06485
1,0089	0,08238	0,09074
1,8821	0,15140	0,17453

Die berechneten Werte bleiben gerade wie bei den osmotischen Drucken etwas hinter den beobachteten zurück (vgl. hierzu Nr. 155).

157. **Dampfdruckerniedrigung und Verdünnungswärme.** Wenn die gelöste Substanz mit dem Lösungsmittel ein Hydrat bildet, d. h. also, wenn eine Anziehung zwischen den beiden Molekülarten stattfindet, so äußert diese sich gewöhnlich in einer Volumkontraktion und der Entwicklung von Wärme, die als Äquivalent der von der Molekularattraktion geleisteten Arbeit anzusehen ist.

Der Dampfdruck wird dann ebenfalls beeinflußt, indem Wassermoleküle durch die gelöste Substanz in entsprechender Menge gebunden werden und durch die Anziehungskräfte das Verteilungsgleichgewicht der Wassermoleküle in beiden Phasen gestört wird.

Wird reines Wasser zu der Lösung überdestilliert (vgl. Nr. 150), so erhalten wir im Falle, daß keine Wirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem existieren, den Arbeitsgewinn $RT \log nat \frac{p}{p_1}$. Findet aber noch eine solche statt, so ist der Dampfdruck geringer ($= p_2$), als in voriger Nr. berechnet wurde, und zu dem Arbeitsgewinn kommt noch die freiwerdende Verdünnungswärme hinzu.

Für eine Lösung, die 1 Mol. H_2SO_4 und 9,93 Mol. H_2O enthält (35% H_2SO_4, 4,52 gr.mol im Liter), würden wir p_1 für 0° wie folgt berechnen. Die H_2SO_4 ist hier zu etwa 20% elektrolytisch dissoziiert, wir haben also n = 1,40 Molen einzusetzen und erhalten so für den Arbeitsgewinn

$$RT \log nat \frac{p}{p_1} = RT \frac{n}{m+n} = RT \frac{1,40}{9,93 + 1,40}$$

$$\text{woraus } \log p_1 = \log p - \frac{1}{2,3026} \cdot \frac{1,40}{11,33}$$

$$\text{und da } p = 4,623 \text{ mm}, \quad p_1 = 4,079 \text{ mm},$$

während tatsächlich der viel geringere Dampfdruck 2,952 mm gefunden wurde.[2])

Nehmen wir jedoch darauf Rücksicht, daß beim Hinzufügen von Wasser zu verdünnter Schwefelsäure eine Wärmetönung $\frac{dQ}{dm}$ frei wird, so erhalten wir die Beziehung für die Überführungsarbeit

$$RT \log nat \frac{p}{p_2} = RT \log nat \frac{p}{p_1} + \frac{dQ}{dm}$$

und hieraus:

$$\log p_2 = \log p_1 - \frac{1}{RT \cdot 2,3026} \cdot \frac{dQ}{dm}$$

[1]) Smits, Z. phys. Chem. **39** 385; vgl. auch Dieterici, Wied. Ann. **62** 629. — [2]) Dieterici, Wied. Ann. **50** 47.

Die Wärmetönung $\frac{dQ}{dm}$ berechnen wir nach einer von Thomsen[1]) empirisch aufgegestellten Formel:

$$\frac{dQ}{dm} = \frac{32\,150}{(m + 1{,}8)^2}$$

da hier m im Anfang 9,9, am Ende der Überdestillation von 1 gr.mol Wasser 10,9 beträgt, im Mittel zu 200 cal. Dann hat man mit Benutzung des oben berechneten Wertes $p_1 = 4{,}079$ mm

$$p_2 = 2{,}83 \text{ mm}$$

was dem gefundenen 2,95 schon sehr nahe kommt. Die noch vorhandene Abweichung erklärt sich durch die Ungenauigkeiten bei Berechnung von p_1 (Dissoziationsgrad, und Annahme, daß m konstant = 9,93 ist, während es am Ende der Überführung 10,93 beträgt).

Bei Substanzen, die sich mit positiver Verdünnungswärme (und Lösungswärme) in Wasser lösen, wird also $p - p_2$ größer als $p - p_1$ sein, d. h. die tatsächliche Dampfdruckverminderung ist größer als nach der Formel

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{m + n}$$

berechnet wird, während sie im umgekehrten Falle kleiner ist. Dasselbe gilt natürlich für die Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und den osmotischen Druck.

Für Zucker (Q = + 380) (vgl. Tabellen Nr. 155 und 156) berechneten wir in der Tat etwas zu geringe osmotische Drucke und Dampfdruckerniedrigungen.

Für eine 0,99fach normale Lösung von Salzsäure (Q = 17310 — 580 cal, Dissoziation 75 %) haben wir die Gefrierpunkterniedrigung zu erwarten (vgl. Nr. 152) $\Delta T = 1{,}84 \cdot 0{,}99 \; 1{,}75 = 3{,}19^0$ (beobachtet wird $3{,}96^0$).[2])

Für eine 3,43fach normale Lösung von Chlorkalium dagegen (Q = — 4400, Dissoziation 66 %) sollte sein die Gefrierpunktserniedrigung $\Delta T = 1{,}84 \cdot 3{,}43 \cdot 1{,}66 = 10{,}47^0$, während nur $9{,}69^0$ gefunden wurde.[2])

Im Falle einer negativen Lösungswärme wird die Dampfdruckerniedrigung zu klein, d. h. der Dampfdruck zu groß gefunden. Diese Vermehrung des Dampfdruckes kann bei Stoffen, die sehr löslich sind und große negative Wärmetönung haben, so weit gehen, daß die Vermehrung des Dampfdruckes durch die Wärmetönung die normale Abnahme des Dampfdruckes überwiegt, wenn sich mit steigender Temperatur neue Salzmengen lösen. Dann geht der Dampfdruck der Lösung durch ein Maximum. So fand z. B. Roozeboom[3]) für Lösungen von $CaCl_2 + 6H_2O$

	20°	25°	28,5°	29,5°	30°
p =	5,62	6,70	7,02	6,91	6,70 mm

158. **Dampfdruck in Lösungen flüchtiger Stoffe.** Während bisher stets nur die Dampfdrucke solcher Lösungen in Frage kamen, bei denen nur das Lösungsmittel, nicht aber die gelöste Substanz (z. B. Rohrzucker) in den Dampfraum übergingen, sollen nunmehr **Gemische zweier flüchtiger Komponenten** in Betracht gezogen werden.

Hier ist dann der Dampfdruck gleich der Summe der Partialdrucke, und letztere sind gesondert nach den obigen Betrachtungen zu berechnen.

Für ein Gemisch, bestehend aus 50 % Essigsäure und 50 % Wasser (0,835 und 2,780 gr.mol) berechnen wir für 50° den Partialdruck des Wassers p_1 wie folgt. Der Druck reinen Wassers bei 50° ist p = 92,17 mm. Dann ist $p - p_1 = p \cdot \frac{0{,}835}{3{,}615} = 21{,}25$ mm und $p_1 = 70{,}92$ mm. Ebenso ist für Essigsäure: p = 66,0[4]) mm $p - p_1 = p\,\frac{2{,}780}{3{,}615} = 50{,}7$ mm, $p_1 = 15{,}3$ mm. Wir haben dann den Gesamtdruck 70,9 + 15,3 = 86,2 mm, während Konowalow[5]) experimentell 85,2 mm fand.

---

[1]) Thomsen, Thermoch. Unters. Bd. III 84. — [2]) Roloff, Z. phys. Chem. **18** 572. — [3]) Roozeboom, Rec. Trav. Chim. PaysBas. 8 78. — [4]) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. 6 129. — [5]) Konowalow, Wied. Ann. **14** 34.

Durch das Auflösen einer mit in den Dampfraum übergehenden Komponente wird also die Dampfdruckverminderung des Lösungsmittels, mithin die Siedepunktserhöhung usw. zum Teil kompensiert. Haben wir eine wässrige Lösung von Ameisensäure (7,036 gr in 100 gr Wasser), so ist die Siedepunktserhöhung $\frac{7,036}{46} \cdot 5,2 = 0,795^0$ (vgl. Nr. 151) zu erwarten. Gefunden wird sie jedoch nur zu $0,551^0$[1]).

Die hinzutretende Partialspannung kann die Dampfdruckverminderung des Lösungsmittels sogar überkompensieren, so daß der Dampfdruck des Gemisches höher und der Siedepunkt niedriger ist als der des reinen Lösungsmittels. Wir hatten oben für Essigsäure $p = 66$ mm $p - p_1 = 50,7$ mm, der Partialdruck des Wassers betrug aber 70,9 mm und der Druck des Gemisches 86,2 mm. Setzen wir zu Wasser 0,5 % Äthylalkohol hinzu, so sinkt der Siedepunkt auf 99,65°, bei 10 % auf 91,80° und so weiter, bis für 96 % Alkohol ein Minimum von 78,2° erreicht wird. Danach steigt der Siedepunkt bis zu dem des reinen Alkohols (78,3°) wieder an[2]).

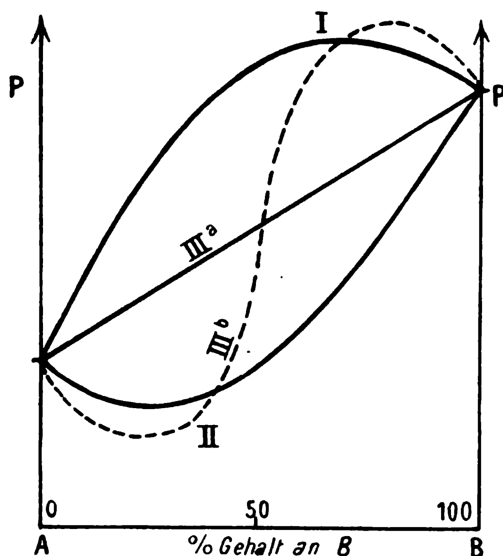


Fig. 12.

I. Die Dampfdruckkurve des Gemisches hat für eine bestimmte Temperatur bei fortschreitender Zunahme der Konzentration einer Komponente in dem Falle Wasser-Äthylalkohol also ein Maximum (für 96 %).

II. Wenn der Partialdruck der zweiten Komponente die Tensionsabnahme der ersten nicht kompensieren kann, so nimmt der Gesamtdruck ab, und die Kurve hat ein Minimum (Ameisensäure-Wasser).

III. Es wäre ferner denkbar, daß bei Zusatz von wenig B zu A die Tensionsverminderung von A überkompensiert wird durch den Partialdruck von B, nicht aber bei Zusatz von wenig A zu B. Wenn dann B im reinen Zustand eine größere Dampfspannung hat, so würde man eine Kurve der

[1]) Roloff, Z. phys. Chem. **11** 7. — [2]) Noyes u. Warfel, Journ. Am. Chem. Soc. **23** 463.

Form IIIa erhalten (Essigsäure und Wasser)[1]. In dem andern Falle, daß durch Zusatz des leichter flüchtigen B zu A keine Überkomponsation eintritt, wohl aber durch Zusatz von wenig A zu B, so würde die Kurve IIIb resultieren. Dieser Fall ist noch nicht beobachtet und seiner ganzen Natur nach auch äußerst unwahrscheinlich.

Destillation von Gemischen. Wird bei der Destillation eines Flüssigkeitsgemisches der Dampf fortdauernd entfernt, so ändert sich das Mengenverhältnis der beiden Komponenten in der flüssigen Phase, sofern der Dampf nicht dieselbe Zusammensetzung hat wie letztere, was aber nur selten der Fall sein dürfte.

Die Änderung in der Zusammensetzung muß stets so erfolgen, daß die Dampfspannung der Lösung kleiner wird, also der Siedepunkt ansteigt. Im umgekehrten Falle würde die Verdampfung, nachdem sie bei gegebener Anfangstemperatur einmal eingeleitet ist, weiterhin explosionsartig fortschreiten. Und — da ja auch bei niederen Temperaturen eine geringe Verdampfung stets erfolgt — würden die Flüssigkeitsgemische von selbst mit zunehmender Geschwindigkeit verdampfen.

Je nach dem Charakter der Dampfspannungskurve kann der Verlauf des Destillationsvorganges ein verschiedener sein (vgl. die oben erwähnten Fälle).

I. Hier destilliert ein Gemisch ab mit immer mehr abnehmendem Anteil an B, bis zuletzt A im reinen Zustande übrig bleibt.

II. Hier erfolgt das Gleiche, nur bleibt zum Schluß A oder B übrig, je nachdem die Anfangskonzentration das Gemisch maximaler Dampfspannung nach der einen oder andern Seite übertraf.

III. Hier destilliert eine der beiden Komponenten vorwiegend ab, bis in jedem Falle das Gemisch minimaler Dampfspannung übrig bleibt. Sobald dies erreicht ist, geht der Rest bei unveränderter Temperatur und bei gleichbleibender Zusammensetzung des Dampfes über. Die Zusammensetzung von Dampf und Lösungsmittel sind dann identisch. Das Verhalten des zuletzt übrig gebliebenen Minimalgemisches ist ganz dasjenige einer einheitlichen Flüssigkeit und kann daher zu Irrtümern Anlaß geben.

Eine völlige Trennung beider Komponenten ist nur im Fall I möglich, wenn das Destillat wiederholt erneuter Destillation unterworfen wird. Man erhält stets A im Rückstand und schließlich reines B im Destillat.

Im Falle II verliert bei jeder neuen Destillation das übergehende Gemisch mehr von der Komponente, die anfangs im Vergleich mit dem Maximalgemisch im Überschuß war, bis schließlich jenes selbst übergeht und zwar bei konstanter Temperatur und Zusammensetzung. Auch hier ist dann Konzentration in Dampf und Flüssigkeit dieselbe.

In den Fällen II und III erreicht man also stets nur eine Trennung in das Maximal- resp. Minimalgemisch und den Überschuß der anfänglich — gegenüber diesem Gemisch — im Überschuß vorhandenen Komponente.

159. **Gefrierpunkt von Gemischen.** Durch Zusatz anderer Substanzen wird der Gefrierpunkt reiner Stoffe — im allgemeinen — erniedrigt. Setzen wir zu A zunehmende Mengen B hinzu, so werden die Gefrierpunkte sinken, ebenso auch im umgekehrten Falle. Die beiden Äste der Gefrierpunktskurve werden sich in einem Minimalpunkte schneiden, d. h. ein Gemisch der entsprechenden Zusammensetzung hat den niedrigsten Gefrierpunkt (eutektisches Gemisch) (siehe Fig. 13).

So wurden z. B. für Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure folgende Schmelzpunkte bestimmt.[2])

Stearinsäure	100	60	30	10	0%
Schmelzpunkt	69,3	58,8	54,9	59,3	62,6

Das eutektische Gemisch enthält somit 30% (genauer 29,76%) Stearinsäure.

[1]) Aus der sehr umfangreichen Literatur über die Dampfspannungen von Gemischen sollen hier nur genannt sein: Konowalow, Wied. Ann. **14** 34. 219; Duhem, Z. phys. Chem. **8** 337; Dolezalek, ebd. **26** 32; Gahl, ebd. **33** 178; Zawidzki, ebd. **35** 129; Kohnstamm, ebd. **36** 41; Solomonow u. Galine, ebd. **46** 399; Haywood, Journ. Am. Chem. Soc. **21** 994; Linebarger, ebd. **17** 615. 690; Young u. Fortey, Journ. Chem. Soc. **83** 45. 68. — [2]) Heintz, Pogg. Ann. **92** 588; de Visser, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **17** 182.

Wenn ein Gemisch von A und B genügend abgekühlt wird, so friert zunächst die Komponente aus, welche gegen das eutektische Gemisch im Überschuß ist, und der Gefrierpunkt sinkt z. B. längs der Kurve I. Sobald die Zusammensetzung des eutektischen Gemisches erreicht ist, scheiden sich beide Stoffe bis zur völligen Erstarrung der ganzen Masse bei konstanter Temperatur in dem gleichbleibenden Mengenverhältnis des eutektischen Gemisches ab. Dieses ist durchaus keine chemische Verbindung, sondern ein echtes Gemisch, ist aber wegen seines konstanten Gefrierpunkts oft für eine einheitliche Substanz angesehen worden (sog. Kryohydrat).

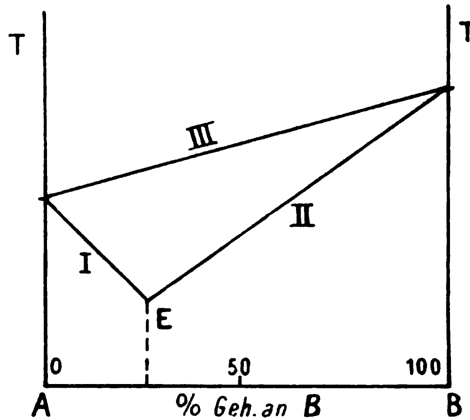


Fig. 13.

Sobald aus dem Gemisch nicht zuerst eine Substanz im reinen Zustande, sondern ein feste Lösung oder ein Hydrat ausfällt, kann es eintreten, daß der Gefrierpunkt nicht sinkt, sondern ansteigt (vgl. Nr. 154). Die Gefrierpunktskurve für Gemische wechselnder Zusammensetzung nimmt dann meist die Gestalt der Kurve III an, d. h. sie stellt eine nahezu geradlinige Verbindung der beiden Schmelzpunkte der Komponenten dar. Bisweilen tritt dazwischen ein Maximum auf (z. B. für $FeCl_3 + 12H_2O$ bei 37°).[1]

[1] Roozeboom, Z. phys. Chem. **10** 477.

5. Abschnitt. Chemische Reaktionen.

1. Kapitel.

Gleichgewicht homogener Systeme.

160. **Massenwirkungsgesetz.** Wird Joddampf mit Wasserstoff erhitzt, so vereinigen sich die J_2- und H_2-Moleküle zu 2 HJ, so oft solche zusammentreffen. Die Bildungsgeschwindigkeit ist also um so größer, je häufiger diese Zusammenstoße erfolgen, das heißt, sie ist proportional beiden Konzentrationen: $v_b = k_1 c_{H_2} \cdot c_{J_2}$.

Andrerseits wird beobachtet, daß Jodwasserstoff in höheren Temperaturen in H_2 und J_2 zerfällt, so oft zwei HJ-Moleküle zusammenstoßen. Die Häufigkeit dieses Zerfalles ist naturgemäß der Anzahl der vorhandenen Paare von HJ-Molekülen proportional $v_z = k_2 \cdot c_{HJ} \cdot c_{HJ}$.

Diese beiden Reaktionen arbeiten sich entgegen und es wird stets einen Zustand geben, in dem sich beide gerade kompensieren, ein sogenanntes „kinetisches Gleichgewicht“. Hierfür gilt dann $v_b = v_z$ oder $k_1 c_{H_2} \cdot c_{J_2} = k_2 c_{HJ} \cdot c_{HJ}$.

Setzen wir die anfängliche Konzentration für $H_2 = 1$, für $J_2 = a$ und sind bei Erreichung des Gleichgewichts y Moleküle von beiden Gasen zerfallen, so ist die Konzentration des HJ dann $= 2y$ zu setzen, die des $H_2 = 1 - y$, die des $J_2 = a - y$. Wir haben, wenn $\frac{k_2}{k_1} = k$ die Beziehung: $(1 - y)(a - y) = k \cdot 2y \, 2y$, woraus y zu berechnen ist als Funktion von a und k.

Wenn wir also einmal den Wert von k (für eine bestimmte Temperatur) ermittelt haben, sind wir imstande, y für jeden anfänglichen a-Wert vorauszusagen. Bodenstein[1]) fand durch chemische Analyse eines bei 350° im Gleichgewicht befindlichen Gemisches von 1 H_2 und 0,891 J_2 den Wert $y = 0{,}378$. Wir berechnen damit $k = 0{,}0141$. Haben wir dann folgende a-Werte, so muß y bei der gleichen Temperatur sein

$a = 0{,}918 \qquad y = 0{,}771$ (gefd. 0,772)
$a = 3{,}424 \qquad y = 0{,}980$ („ 0,974).

Wie wir sehen, stimmt die Berechnung mit dem experimentellen Ergebnis gut überein.

Wir gingen bis jetzt aus von Gemischen der beiden Gase H_2 und J_2. Derselbe Gleichgewichtszustand muß natürlich auch erreicht werden, wenn wir von reinem HJ-Gas ausgehen, das zum Teil in $H_2 + J_2$ zerfällt. Es muß dann dieselbe Gleichgewichtsbedingung bestehen und auch die Konstante k muß (bei derselben Temperatur) den nämlichen Wert besitzen wie oben. Es sei anfangs vorhanden ein gr-Molekül HJ, der Zersetzungsgrad sei x. Wir haben dann in der obigen Formel einzuführen die Konzentration des $HJ = (1 - x)$, des $H_2 = \frac{x}{2}$ des $J_2 = \frac{x}{2}$ und bekommen: $\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2} = k(1 - x)(1 - x)$. Für $k = 0{,}0141$ wird dann $x = 0{,}1920$. Bodenstein fand im Mittel $x = 0{,}1946$.

Die Beziehung zwischen den beiden sich entgegenwirkenden Reaktionen wird als das „Gesetz der Massenwirkung“ bezeichnet. Während noch Bergmann (1775) annahm, daß alle Umsetzungen vollständig im Sinne der größeren chemischen Affinität verlaufen, erkannte Berthollet (1801), daß ein durch die Massenverhältnisse bedingtes Gleichgewicht als Endzustand erreicht wird. Die exakte Formulierung dieses Grundsatzes verdankt man Guldberg

[1]) Bodenstein, Z. phys. Chem. **22** 1; früher Lemoine Ann. Chim. Phys. (5) **12** 145.

und Waage[1]) (1867), nachdem bereits unabhängig von ihnen andere Forscher denselben in speziellen Fällen angewendet hatten[2]). Die kinetische Begründung wurde 1877 von van t'Hoff[3]) gegeben.

161. **Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Volumen.** Nach der Regel von Avogadro sind in dem oben besprochenen Falle die Konzentrationen der 3 Gase ihren Partialdrucken p_1 (für H_2), p_2 (für J_2), p_0 (für HJ) proportional einzusetzen, so daß die Gleichung wird: $p_1 p_2 = k \cdot p_0 \cdot p_0$. Wenn nun das Volumen des Reaktionsgemisches auf $\frac{1}{n}$ verkleinert, Drucke und räumliche Konzentrationen also sämtlich auf das n fache vergrößert werden, so ist: $np_1 \cdot np_2 = k \cdot n \cdot p_0 \cdot n \cdot p_0$. Da sich n^2 beiderseits heraushebt, so ist in diesem Falle, wo beiderseits die gleiche Anzahl von Molekülen in Reaktion treten, der Gleichgewichtszustand unabhängig vom Volumen des reagierenden Gemenges.

Bodenstein bestimmte den Zersetzungsgrad x des HJ bei 440°

und 0,5 Atm Druck	x = 0,202	1,5 Atm x = 0,223
„ 1 „ „	x = 0,214	2,0 „ x = 0,231

bestätigte also die letzte Folgerung. Die geringen Abweichungen sind auf sekundäre Ursachen zurückzuführen.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen beim N_2O_4 vor, das sich in höheren Temperaturen unter Braunfärbung in $2NO_2$ spaltet. Sind c_0 und c_1 die Konzentrationen im Gleichgewichtszustande, so haben wir die Bedingung: $kc_0 = c_1 c_1$. Dabei treten also links ein Molekül, rechts aber zwei Moleküle in Reaktion. Eine Vermehrung des Druckes ist hier deshalb von wesentlichem Einfluß auf das Gleichgewicht, und zwar geht, wie leicht verständlich, die Dissoziation mit zunehmendem Druck zurück.

Ein Mittel zur Feststellung des Dissoziationsgrades ist die Bestimmung der Dampfdichte bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke. Dieselbe ist das Verhältnis des mittleren Molekulargewichtes im Dampfe zum mittleren Molekulargewicht der Luft (28,95). Wären alle N_2O_4-Moleküle undissoziiert, so würde die Dampfdichte entsprechend $N_2O_4 = 92$, $\delta = \frac{92}{28,95} = 3,18$. Ist nur der Bruchteil α des N_2O_4 zerfallen, so haben wir $1 + \alpha$ Moleküle, das mittlere Gewicht eines Moleküls ist somit im Verhältnis $\frac{1}{1+\alpha}$ kleiner und mithin ist $\varDelta = \delta \frac{1}{1+\alpha}$ oder $\alpha = \frac{\delta - \varDelta}{\varDelta}$. Ist also $\varDelta$ experimentell bestimmt, so können wir α berechnen.

Die Gleichgewichtsbedingung ist, wenn anfangs c Moleküle N_2O_4 zugegen waren: $k c (1 - \alpha) = 2 c \cdot \alpha \cdot 2 c \cdot \alpha$. Da bei gleichbleibendem Volumen c dem Drucke proportional ist und dieser nach Erreichung des Gleichgewichtes $\frac{P}{1+\alpha} = P \frac{\varDelta}{\delta}$ beträgt, so wird mit diesen Substitutionen schließlich

$$k = P \frac{4(\delta - \varDelta)^2}{\delta(2\varDelta - \delta)}$$

E. und L. Natanson[4]) fanden bei etwa 50° und 500 mm Druck $\varDelta = 2,144$, also $\alpha = 0,493$ und $k = 614,5$. Mit diesem Konstanten berechnen wir bei 50° zu folgenden Drucken:

P = 26,8 mm	$\varDelta$ = 1,670 (beob. 1,663)	α = 0,930
P = 93,8 „	$\varDelta$ = 1,783 „ 1,788)	α = 0,789
P = 261,4 „	$\varDelta$ = 1,984 „ 1,963)	α = 0,680
P = 760,0 „	$\varDelta$ = 2,256	α = 0,410

Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes vom Druck ist hierdurch klar erwiesen.

---

[1]) Guldberg und Waage, Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867; Journ. pr. Chem. (2) **19** 69 (1879). — [2]) Wilhelmy 1850; Harcourt u. Esson, 1856; Jellet 1873. — [3]) van t'Hoff, Ber. Chem. Ges. **1877** 669. — [4]) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24** 465, **27** 613; auch Salet, Compt. Rend. **67** 488.

Ein weiterer interessanter Fall ist das Gleichgewicht bei der Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure. Nernst und Tammann[1]) fanden, daß bei gewisser Konzentration der Lösung und Temperatur die Gasentwicklung aufhörte, sowie in einem geschlossenen Rohr der Druck von 18 Atm. erreicht war.

Man kann im Allgemeinen sagen, daß das Gleichgewicht in allen den Fällen mit dem Volumen veränderlich ist, wo die Umsetzung unter einer Änderung der Molekülzahl verläuft.

Werden dem reagierenden Gasgemische indifferente Gase zugesetzt, d. h. solche, welche an der Umsetzung nicht teilnehmen, so ist dies ohne Einfluß auf das Gleichgewicht, sofern nicht eine Volumvermehrung damit verbunden war.

Setzt man hingegen Gase zu, welche in die Reaktion eintreten, z. B. dem Jodwasserstoff von vornherein einen Teil Wasserstoff, so muß diese Gasmenge neben dem entstehenden Wasserstoff in die Gleichung eingeführt werden. Die Zersetzung wird hierdurch zurückgedrängt, weil die Möglichkeit der Neubildung von HJ-Molekülen größer wird.

162. **Gleichgewicht in flüssigen Systemen.** Naturgemäß gelten hier die oben für gasförmige Systeme entwickelten Grundsätze in derselben Weise, wie an einigen Beispielen gezeigt werden soll.

I. Die Essigsäure reagiert mit Äthylalkohol unter Bildung von Äthylacetat und Wasser: $CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$. Geht man aus von 1 gr.mol Essigsäure und m gr.mol Alkohol im Volumen v, so gilt, wenn sich im Gleichgewichtszustande x Moleküle umgesetzt haben:

$$k\frac{(1-x)(m-x)}{v\cdot v} = \frac{x}{v}\frac{x}{v}.$$

Das Volumen hebt sich heraus, das Gleichgewicht wird somit hier nicht geändert wenn man das System mit einem indifferenten Lösungsmittel beliebig verdünnt. Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) fanden für $m = 1$ $x = 0{,}665$, woraus $k = 4{,}0$. Mit diesem Werte berechnen wir dann für

$m = 0{,}18$	x ber. 0,171	(beob. 0,171)
$m = 8{,}0$	0,945	0,966.

Waren von vornherein noch a mol Wasser und b mol Äthylacetat zugegen, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$k(1-x)(m-x) = (a+x)(b+x)$$

wo k denselben Wert 4 besitzen muß. War z. B.

$m = 1,\ a = 0,\ b = 0$,	so ist $x = 0{,}667$	(gef. 0,665)
$m = 1,\ a = 1,\ b = 0$,	so ist $x = 0{,}547$	„ 0,542)
$m = 1,\ a = 6{,}5,\ b = 0$,	so ist $x = 0{,}288$	„ 0,284)

Zu bemerken ist, daß bei großem m-Werte nahezu die gesamte Säure umgesetzt wird, die Esterifizierung also fast vollständig verläuft. Für $m = 8$ ist x schon 0,945. Ist dagegen a sehr groß, so nimmt x ab, es findet bei Anwesenheit überschüssigen Wassers also nur eine geringe Umsetzung statt.

II. Essigsäure vereinigt sich mit Amylen zu Amylacetat, das als Ester des Amylalkohols und der Essigsäure aufzufassen ist. Der Umsetzung $CH_3COOH + C_5H_{10} = CH_3COO-C_5H_{11}$ entspricht die Gleichgewichtsbedingung in unserer bisherigen Bezeichnungsweise $\frac{(1-x)}{v}\frac{(a-x)}{v} = k\frac{x}{v}$. Weil hier links zwei, rechts nur ein Molekül in Frage kommen, ist das Gleichgewicht vom Volumen abhängig. Von Nernst und Hohmann[3]) wurde in dem prinzipiell durchaus gleichartigen Falle der Umsetzung zwischen Trichloressigsäure und Amylen bei 100° gefunden: für $v = 361$ ccm, $a = 2{,}15$, $x = 0{,}762$. Dann ist $k = 0{,}001205$. Mit diesem Werte berechnen wir umgekehrt für

[1]) Nernst u. Tammann, Z. phys. Chem. **9** 1. — [2]) Berthelot und Péan de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. **65** **66** **68**; van t'Hoff, Ber. Chem. Ges. **10** 669; Cain, Z. phys. Chem. **12** 751, untersuchte das analoge Gleichgewicht von Alkohol und Salzsäure. — [3]) Nernst u. Hohmann, Z. phys. Chem. **11** 352; früher von Konowalow, ebd. **1** 63, **2** 6 u. 380.

$v = 638 \quad a = 4{,}48 \quad x = 0{,}826$ (beob. 0,820)
$v = 1018 \quad a = 7{,}67 \quad x = 0{,}848$ „ 0,855)
$v = 1718 \quad a = 14{,}15 \quad x = 0{,}861$ „ 0,873)

Es bildet sich sonach nicht viel mehr Ester, wenn zu 1 mol Säure 14 mol Amylen, als wenn 4 Mole Amylen zugesetzt werden. Daß wir hier nicht, wie im obigen Falle, nahezu die ganze Menge der Säure esterifizieren können, liegt daran, daß das Gleichgewicht vom Volumen abhängt und mit der Amylenmenge notwendig auch letzteres wächst. Setzt man in der Gleichung a und folglich v sehr groß, so ist x (das ja wegen der Säuremenge 1 nicht größer als 1 werden kann) neben a zu vernachlässigen, und es bleibt

$$\frac{a}{v}(1 - x) = k\,x$$

Der Quotient $\frac{a}{v}$ ist (wenn die Amylenmenge sehr stark überwiegt) der reziproke Wert des Molekularvolumens für Amylen (111 ccm). Unsere Beziehung wird daher im Grenzfalle $\frac{1}{111}(1 - x) = k\,x$ und $x = 0{,}882$. Dies wäre somit die theoretisch möglichst große Ausbeute an Ester bei unendlichem Überschuß von Amylen und 1 gr.mol Säure.

163. **Gleichgewicht in festen Systemen.** Wie wir bereits früher (Nr. 136) sahen, findet auch in festen Körpern eine Bewegung und Diffusion der Moleküle statt, besonders bei hohen Drucken. Auch hier können also beim Zusammentreffen geeigneter Moleküle Umsetzungen erfolgen, ein Gleichgewichtszustand wird sich infolge der erheblichen Reibung aber nur langsam einstellen.

Spring[1]) beobachtete die Reaktion zwischen trockenem, feingepulvertem $BaCO_3 + 8\,Na_2SO_4$. Nach gutem Durchschütteln waren zirka 50% umgewandelt, nach Kompression durch 6000 Atm. 59%. Durch mehrfache Kompression wurde ein Maximum der Umsetzung bei 81% erreicht, das nicht überschritten werden konnte und somit wohl dem Gleichgewichtszustande entsprach.

Auch die langsame Kristallisation von Glas sowie die Modifikationsänderungen der Metalle usw. sind hier zu nennen.

164. **Einfluß von Nebenreaktionen auf das Gleichgewicht.** Wenn neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen verlaufen, so wird das Massenverhältnis der in ersterer eintretenden Stoffe und mithin das Gleichgewicht geändert. Umgekehrt kann diese Änderung des Gleichgewichts über das Vorhandensein und die Art der Nebenreaktionen Aufschluß geben.

I. Die Äthylschwefelsäure entsteht aus Alkohol und Schwefelsäure gemäß der Gleichung: $C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5\ HSO_4 + H_2O$. Wenn anfangs a mol Alkohol, s mol Schwefelsäure und w mol Wasser vorhanden waren, so wird die Gleichgewichtsbedingung:

$$k\,(a - x)\,s - x) = x\,(w + x)$$

Setzt man die in den ersten Spalten der nachstehenden Tabelle angegebenen Werte für: s, a, w und die experimentell von Zaitscheck[2]) für den Gleichgewichtszustand ermittelten x ein, so erhält man die angegebenen Werte für k.

s	a	w	x	k	k_1
0,1107	0,2909	0,0122	0,0849	1,551	0,73
0,0758	0,2626	0,0783	0,0507	1,280	0,75
0,0769	0,6969	0,0781	0,0626	0,971	0,77
0,0615	0,6966	0,1237	0,0473	0,877	0,73

Die k-Werte sind aber durchaus nicht konstant, d. h. der obige Ansatz für die Gleichgewichtsbedingung ist nicht zutreffend. Machen wir nun jedoch die Annahme, daß die H_2SO_4 als $H_2SO_4 + 2H_2O$ zugegen ist, und daß somit die aktive Masse des Wassers nicht $(w + x)$, sondern nur $(w + x) - 2(s - x)$ beträgt, so wird die Gleichgewichtsbedingung

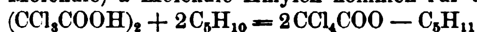
$$k_1\,(a - x)\,(s - x) = x\,(w - 2s + 3x).$$

[1]) Spring, Bull. Soc. Chim. **46** 299. — [2]) Zaitscheck, Z. phys. Chem. **24** 1.

Die sich dann für k_1 ergebenden Werte sind gut konstant, wodurch die Richtigkeit unserer Annahme über die Konstitution der Schwefelsäure in wässeriger Lösung erwiesen ist.[1])

Wenn das Lösungsmittel (hier also ein Überschuß von Wasser) an der Reaktion teilnimmt durch Hydratbildung usw., so muß es hiernach ebenfalls in die Reaktionsgleichung eingeführt werden. Zumeist ist aber die Menge des Lösungsmittels so groß, daß sie nicht merklich verändert wird und daher als konstant angenommen werden kann.

II. Läßt man die Umsetzung zwischen Trichloressigsäure und Amylen (vgl. Nr. 162, II) in einer großen Menge Benzol als Lösungsmittel vor sich gehen, so bildet die Trichloressigsäure Doppelmoleküle, und die Gleichgewichtsbedingung lautet dann, wenn auf 1 Doppelmolekül (= 2 einfache Moleküle) a Moleküle Amylen kommen für das Schema:



$$(CCl_3COOH)_2 + 2C_5H_{10} = 2CCl_3COO - C_5H_{11}$$

$$\frac{(1-x)}{v} \cdot \frac{(a-x)^2}{v^2} = k_1 \frac{x^2}{v^2}$$

Nernst und Hohmann berechnen die folgenden Werte für k_1 bei 100° mit Hilfe der experimentell gefundenen x

v = 3,00	a = 0,481	x = 0,181	k_1 = 0,87	k = 0,453
v = 4,00	a = 0,968	x = 0,298	k_1 = 0,94	k = 0,392
v = 7,77	a = 0,481	x = 0,135	k_1 = 0,85	k = 0,282
v = 13,54	a = 0,963	x = 0,197	k_1 = 0,94	k = 0,230

Die k_1 sind nicht absolut konstant, weil die Bildung von Doppelmolekülen nicht vollständig ist, doch sind sie weit weniger schwankend als die ohne Rücksicht auf die Bildung von Doppelmolekülen (nach Nr. 162, II) berechneten k. Streng genommen müßte das Gleichgewicht zwischen einfachen und Doppelmolekülen gesondert ermittelt und als Nebenbedingung eingeführt werden.

2. Kapitel.

Gleichgewicht heterogener Systeme.

165. **Gleichgewicht in der gasförmigen Phase.** Ein heterogenes System besteht aus mehreren Phasen, worunter mehr als eine flüssige oder feste, aber stets nur eine gasförmige Phase sein kann, da alle Gase sich unbegrenzt mischen.

Sind mehrere Molekülarten im System vorhanden, so brauchen in jeder Phase dieselben nicht alle vertreten zu sein. In der gasförmigen Phase müssen jedoch alle Molekülarten zugegen sein, da jede Substanz im reinen Zustande oder in Gemischen einen bestimmten, wenn auch sehr kleinen, Dampfdruck besitzt.

Es wird sich also in der gasförmigen Phase ein Gleichgewicht zwischen allen verschiedenen Molekülarten des Systems herstellen, und da für jede Molekülart ein bestimmter Verteilungskoëffizient zwischen dem Gasraum und jeder andern Phase existiert, sind hierdurch auch die Gleichgewichtskonzentrationen in allen Phasen eindeutig bestimmt.

Die Reaktionen zwischen festen Körpern müssen sich sonach — wenigstens zum Teil — im Gasraume abspielen. Colson[2]) beobachtete in der Tat, daß bei der Umsetzung von $Ag + HgCl = AgCl + Hg$ oder von $Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$ sich metallisches Hg resp. Ag an den Glaswänden des Dampfraumes absetzte. Einen schönen Fall eines Gleichgewichtes zwischen Gasen und festen Körpern, das also nur im Dampfraum statthaben kann, beobachtete Jouniaux[3]), indem er sowohl bei der Reaktion $2AgCl + H_2 = 2HCl + 2Ag$, wie auch bei der entgegengesetzten Reaktion bei 600° denselben Endzustand erreichte, wenn 98% HCl vorhanden waren.

[1]) Jones, Z. phys. Chem. **13** 419, fand das gleiche Resultat aus der Gefrierpunktsdepression in Essigsäure durch wässerige Schwefelsäure. — [2]) Colson, Compt. Rend. **129** 825, **130** 330. — [3]) Jouniaux, Compt. Rend. **129** 883.

Den Zusammenhang der Gleichgewichte in mehreren Phasen eines heterogenen Systems möge folgendes Beispiel illustrieren:[1])

Es war früher gezeigt (Nr. 158), wie im Dampfe von flüssigen Gemischen flüchtiger Stoffe die Partialdrucke der einzelnen Komponenten ermittelt werden können. In dieser Weise wurde der Dampfdruck π der Essigsäure berechnet über Lösungen, die m gr Essigsäure in 100 gr Benzol enthielten.[2]) Die Essigsäure ist im Dampfraum zum Teil polymerisiert, und der Dissoziationsgrad α kann genau wie für N_2O_4 (vgl. Nr. 161) ermittelt werden, wenn über reiner Essigsäure bei den Drucken π die Dampfdichten Δ bekannt sind. Man hat: $k = \frac{\pi\, 4\, (\delta -)\Delta^2}{\delta\, (2\Delta - \delta)}$ (vgl. Nr. 161), wo $\delta = \frac{2 \,.\, 60}{28,95} = 4,15$ zu setzen ist. Für $\pi = 36,4$ mm fand Gibbs[3]) $\Delta = 3,02$, womit wir $k = 24,12$ berechnen. Mit Einsetzung dieses Wertes können wir zu den sämtlichen π-Werten die Δ und mithin die α finden. Das Gleichgewicht zwischen Doppelmolekülen und einfachen Molekülen im Dampfraum ist uns somit vollständig bekannt (s. untenstehende Tabelle).

Die entsprechenden Gleichgewichte in der flüssigen Phase sind nun in folgender Weise bestimmt. Wenn x der Dissoziationsgrad der Doppelmoleküle in der Flüssigkeit ist, so muß zwischen den beiden Konzentrationen der einfachen Moleküle in beiden Phasen der Verteilungssatz gelten: $k_1\, \pi\, \Delta\, 2\, \alpha = \frac{2\, m\, x}{120}$, wo k_1 die Verteilungskonstante ist.

Die Dissoziationsgrade x in der Lösung sind uns noch unbekannt, wir haben aber, wenn wir vorstehende Gleichung auf zwei zugehörige Wertenpaare von m, Δ, π und α anwenden z. B.:

$$m_1 = 0,66 \qquad \pi_1 = 6,6 \qquad \Delta_1 = 2,44 \qquad \alpha_1 = 0,70$$
$$m_2 = 5,00 \qquad \pi_2 = 23,6 \qquad \Delta_2 = 2,83 \qquad \alpha_2 = 0,47$$

durch Division der Gleichungen: $\frac{x_1}{x_2} = 2,720$.

Die Dissoziationsisotherme der Doppelmoleküle in der Lösung lautet: $\frac{m\, x^2}{v} = k_2\, (1 - x)$ und liefert uns $\frac{m_1\, x_1^2}{1 - x_1} = \frac{m_2\, x_2^2}{1 - x_2}$. Aus den beiden Gleichungen für x_1 und x_2 finden wir: $x_1 = 0,0367$, $x_2 = 0,0135$. Durch Einsetzen von einem dieser Werte in die Isotherme finden wir $k_2 = 0,000923$ und sind nunmehr in der Lage, für jedes m das zugehörige x zu berechnen.

Den Verteilungskoëffizienten k_1 der einfachen Moleküle haben wir noch nicht berechnet, können dies jedoch nunmehr tun und erhalten so die in der Tabelle angeführten Werte. Daß dieselben konstant sind, beweist, daß unsere Berechnung der beiden Gleichgewichte und der daraus folgenden Konzentrationen der Monomeren richtig war.

m	π	Δ	α	x	$1000\, k_1$
0,15	2,4	2,24	0,87	0,0745	0,0199
0,66	6,6	2,44	0,70	0,0367	0,0179
2,60	16,1	2,71	0,54	0,0180	0,0165
5,00	23,6	2,83	0,47	0,0135	0,0179
8,42	36,4	3,02	0,36	0,0104	0,0184

166. **Vollständiges heterogenes Gleichgewicht.** Das Gleichgewicht in einem mehrphasigen System wird als vollständig bezeichnet, wenn beim Fortschreiten der Reaktion infolge andauernden Absaugens der Gasphase diese ihre Zusammensetzung nicht ändert und mithin auch keine der anderen Phasen.

Dies ist z. B. der Fall, wenn Wasser neben Wasserdampf vorhanden ist, nicht aber, wenn wir ein Alkohol-Wasser-Gemisch und seinen Dampf betrachten. Wird hier der Dampf abgesaugt, so entfernen wir verhältnismäßig

[1]) Ähnliche Fälle siehe Kuriloff, Z. phys. Chem. **25** 419; Jakowkin, ebd. **20** 321. — [2]) Nernst, Z. phys. Chem. **8** 110, **9** 345. — [3]) Gibbs, Sill. Am. Journ. **18** 371.

mehr Alkohol (da letzterer flüchtiger ist) aus dem System, die Lösung und mithin auch der Dampf wird dann stetig ärmer an Alkohol.

Ein vollständiges Gleichgewicht liegt stets vor, wenn neben der gasförmigen Phase nur homogene feste oder flüssige Phasen vorhanden sind. Diese entsenden eine (bei gegebener Temperatur) stets konstante Konzentration von Dampf in den Gasraum, unabhängig von der vorhandenen Menge. Letztere kann daher in der Gleichgewichtsbedingung als konstant eingesetzt werden.

Hat man z. B. die Umsetzung zwischen metallischem Eisen und Wasserdampf: $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$, so ist die Isotherme[1]): $k_1[Fe]^3\,[H_2O]^4 = k_2[Fe_3O_4]\,[H_2]^4$. Da Fe und Fe_3O_4 als feste Phasen zugegen sind, können wir ihre Konzentrationen konstant setzen und erhalten die einfachere Beziehung: $[H_2O]^4 = k\,[H_2]^4$ oder $[H_2O] : [H_2] = k$ (natürlich bei gleichbleibender Temperatur). Es wurde in der Tat gefunden[2])

bei 200°	P_{H_2} = 95,9 mm	P_{H_2O} = 4,6 mm	k = 0,048
	195,3	9,7	0,409
bei 400°	25,8	4,6	0,178
	57,9	10,1	0,175.

Ganz analog ist der Fall, wenn ein fester Körper in einen andern festen Körper und ein Gas zerfällt, z. B. $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Hier muß bei bestimmter Temperatur $[CO_2] = k$ sein, d. h. das $CaCO_3$ zersetzt sich in geschlossenem Raum, bis ein bestimmter der Temperatur entsprechender Druck von CO_2 erreicht ist[3]) (27 mm bei 550°, 255 mm bei 740°) unabhängig von der Menge des vorhandenen $CaCO_3$ und CaO.

Die gleichen Verhältnisse liegen vor bei der Entwässerung der Hydrate[4]) und bei Umsetzung zweier fester Körper unter Bildung eines Gases, z. B. $PbO + NH_4Cl = Pb(OH)Cl + NH_3$[5]) oder $CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$.[6])

Wenn aus einem festen Körper zwei Gase entstehen z. B. $NH_4HS = NH_3 + H_2S$, so ergibt die Isotherme, daß das Produkt der Gasdrucke $[NH_3]\,[H_2S]$ konstant sein muß. Bei Zerfall des festen NH_4HS sind natürlich beide Partialdrucke gleich, bei 25° z. B. jeder = 250,5 mm.[7]) k wird dann = 62750. Ist nun das eine der beiden Gase im Überschuß, so verschiebt sich das Gleichgewicht so, daß das Produkt denselben Wert erreicht, und man kann den Partialdruck des andern Gases berechnen:

War z. B. $[H_2S]$ =	294 mm, so wird	$[NH_3]$ berechn. =	214 mm	beob. 208 mm
	458		137	138
$[NH_3]$ =	417	$[H_2S]$	150	146
	453		138	143

Ein ähnlicher Fall ist die Zersetzung des Ammoniumkarbaminates.[8])

167. **Unvollständiges heterogenes Gleichgewicht.** Besteht ein heterogenes System aus einer ungesättigten Salzlösung im Gleichgewicht mit Eis — also bei der Gefriertemperatur derselben —, so hat man mit dem Dampfraum 3 Phasen und 2 Molekülgattungen (Wasser und Salz). Wird Dampf abgesaugt, so verdampft Wasser aus der Lösung, und diese konzentriert sich. Da aber dann das Gleichgewicht mit dem Eis gestört wird, so schmilzt so viel Eis, bis die Anfangskonzentration wieder erreicht ist. Solange Eis vorhanden ist, bleibt somit die Zusammensetzung der Lösung und ihr Dampfdruck derselbe, das Gleichgewicht ist also vollständig. Wenn das gesamte Eis verbraucht ist und nur noch zwei Phasen vorhanden sind, so wird die zunehmende Konzentrierung der Lösung nicht mehr ausgeglichen, und ihr Dampfdruck — d. h. die Konzentration der Dampfphase — nimmt ab, und das

---

[1]) Die Einfassung in eckige Klammern soll die Konzentration der betr. Stoffe bedeuten. — [2]) Debray, Compt. Rend. **88** 1341; Deville, Lieb. Ann. **157** 76. — [3]) Le Chatelier, Compt- Rend. **102** 1243. — [4]) Müller-Erzbach, Z. phys. Chem. **19** 135; Andrae, ebd. **7** 241. — [5]) Isambert, Compt. Rend. **102** 1313. — [6]) Rothmund, Gött. Nachr. **1901** 470. — [7]) Isambert, Compt. Rend. **92** 919 **93** 731 **94** 958. — [8]) Horstmann, Lieb. Ann. **187** 48; Isambert, Compt. Rend. **97** 1212.

Gleichgewicht ist unvollständig. Wenn aber (bei immer gleichbleibender Temperatur) der Moment eintritt, wo die Lösung an Salz gesättigt ist, so fällt bei weiterem Absaugen von Wasserdampf festes Salz aus. Man hat dann wieder 3 Phasen, und die Zusammensetzung der Lösung bleibt konstant, ebenso ihr Dampfdruck, solange überhaupt noch Wasser im System vorhanden ist. Das Gleichgewicht ist hier wieder ein vollständiges.

Wir sehen hieraus: wenn 2 Molekülgattungen 2 Phasen bilden, ist das Gleichgewicht unvollständig, in 3 Phasen aber vollständig.

Ganz analog ist folgender Fall: Beliebige Mengen von Äther und Wasser bilden (bei gewöhnlicher Temperatur) stets zwei Schichten, deren eine 97%, deren andere 10% Äther enthält, vorausgesetzt daß mehr als 10% und weniger als 97% Äther im ganzen vorhanden sind. Die Partialdrucke beider Stoffe sind über beiden Schichten die gleichen (vgl. Nr. 158). Wird Dampf abgesaugt, so wird dem System mehr Äther als Wasser entzogen, die Zusammensetzung der Schichten bleibt aber dieselbe und das Gleichgewicht ist vollständig, denn sie gleichen sich aus, weil jede beliebige Menge Wasser und Äther ja Schichten der angegebenen Zusammensetzung bilden. Dies hört jedoch auf wenn die Gesamtmenge des Äthers geringer als 10% wird, dann verschwindet die eine Schicht, der Ausgleich findet nicht mehr statt und das Gleichgewicht wird unvollständig.

168. **Singuläres vollständiges Gleichgewicht.** Wenn nur eine Molekülgattung gegeben ist (z. B. Wasser), so haben wir in zwei Phasen (z. B. Wasser und Dampf) vollständiges Gleichgewicht, und zwar bei allen Temperaturen (innerhalb eines gewissen Intervalles). Wir können aus einer Molekülgattung aber auch drei Phasen aufbauen (Eis, Wasser und Dampf), doch ist Gleichgewicht dann nur bei einer ganz bestimmten Temperatur (0,0075° Cels.) und einem ganz bestimmten Druck (4,62 mm) möglich, also in einem singulären Punkte der T-Ebene. (Tripelpunkt; vgl. Nr. 126.)

Sind zwei Molekülgattungen gegeben (z. B. SO_2 und H_2O), so sind zum unvollständigen Gleichgewicht 2, zum vollständigen 3 und zum singulären 4 Phasen erforderlich. Man hat aber dann 2 solche Quadrupelpunkte für T = 12,1° Cels., 177,3 mm und −2,6° Cels., 211 mm.[1])

Bei drei Molekülgattungen erhält man 3 Quintupelpunkte usw. Die Untersuchung solcher Gleichgewichtsverhältnisse ist besonders von van t'Hoff und seinen Schülern ausgeführt worden zur Erforschung der ozeanischen Salzablagerungen. Die verschiedenen Phasen bestehen dann aus Doppelsalzen und Hydraten, sowie den Lösungen derselben.

169. **Phasenregel von Gibbs.** Eine Verallgemeinerung der obigen Betrachtungen gibt die Phasenregel von Gibbs[2]), welche besagt, daß n Molekülgattungen in n oder weniger Phasen im unvollständigen, in n+1 Phasen im vollständigen, in n+2 Phasen nur im singulären vollständigen Gleichgewicht stehen können.

Der Beweis dieser Regel ist etwa in folgender Weise[3]) zu erbringen. Es seien n Molekülarten in einer Anzahl Phasen vorhanden. Im Dampfraum müssen alle n Molekülarten mit den Konzentrationen $c_1 c_2 c_3 \ldots c_n$ vertreten sein, in den andern Phasen können einige Konzentrationen = 0 werden. Der Dampfdruck p ist eine Funktion der Temperatur und ist außerdem mit den n Variablen c veränderlich, so daß wir im Ganzen n + 2 Unbekannte (p_1 T, $c_1 \ldots c_n$) besitzen.

Für jede Phase haben wir eine Gleichgewichtsbedingung, welche die Konzentrationen in derselben zu berechnen gestattet.

Haben wir n + 2 Phasen, und damit n + 2 Gleichungen so werden für alle c und für p und T eindeutig bestimmte Werte festgelegt (singuläres Gleichgewicht).

---

[1]) Roozeboom, Z. phys. Chem. 2 450. — [2]) Gibbs, Trans. Connect. Ak. 3 108 343. — [3]) Nach Nernst, Z. phys. Chem. 43 113; Riecke, ebd. 6 272.

Haben wir n + 1 Phasen, so werden alle c bestimmt, p ist mit T in gewissen Grenzen variabel, bei festgesetztem T aber konstant. Da alle c festgelegt ist, die Zusammensetzung des Systems bestimmt und konstant (vollständiges Gleichgewicht).

Haben wir n Phasen oder weniger, so ist bei konstantem T p noch abhängig von einem c, d. h. vom Massenverhältnis der Komponenten im System. Das Gleichgewicht ist dann beim Absaugen von Dampf veränderlich oder unvollständig.

Eine Schlußfolgerung aus der Phasenregel ist z. B. die folgende: Wenn n flüssige Stoffe n Schichten und 1 Dampfphase bilden, ist das Gleichgewicht vollständig, der Dampfdruck ist zwar abhängig von der Temperatur, aber unabhängig vom Massenverhältnis der Phasen. (Dies leuchtet sofort ein, wenn man annimmt, daß die Flüssigkeiten absolut nicht mischbar sind.) Sowie eine Flüssigkeit ausfriert, sind n + 2 Phasen vorhanden, dann kann Gleichgewicht nur bei einer Temperatur und dem dadurch bestimmten Drucke p sein. Wie leicht einzusehen ist, gibt es n solche n + 2fachen Punkte.

Sobald das obige System nur n — 1 Schichten bildet, ist der Dampfdruck bei derselben Temperatur verschieden, je nach dem Mengenverhältnis der Stoffe.

Wird bei vollständigem Gleichgewicht P oder T nur wenig geändert, so verschwindet eine Phase vollkommen, z. B. geht alles Wasser in Dampf über. Bei unvollständigem Gleichgewicht ändert sich dann nur die Zusammensetzung der Phasen, bis von neuem ein Gleichgewichtszustand eintritt.

170. **Kondensierte Systeme** werden solche Systeme genannt, wo bei einer Verschiebung des Gleichgewichts die Gasphase unverändert bleibt, d. h. kein Gas entsteht oder verschwindet, wie z. B. beim Schmelzen von Eis, bei Modifikationsänderungen, bei der Bildung von Doppelsalzen usw.

Die Volumenänderung ist bei solchen Umwandlungen nur klein. Daher ist das Gleichgewicht vom Drucke wenig abhängig. (Die Schmelztemperatur des Wassers wird durch 1 Atm. Druckänderung nur um 0,0075° verschoben, die Siedetemperatur aber um 21°.) Die enormen geologischen Drucke können allerdings einen merklichen Einfluß auf das Gleichgewicht ausüben.

3. Kapitel.

Kinetik chemischer Reaktionen.

171. **Ordnung chemischer Reaktionen.** Der Arsenwasserstoff zersetzt sich besonders in höheren Temperaturen nach der Gleichung: $AsH_3 = As + H_3$. Selbstverständlich findet auch eine der Zersetzung entgegenarbeitende Wiederbildung statt, doch erfolgt diese nur so langsam, daß sie praktisch neben der Zersetzung nicht in Frage kommt und daß der schließlich erreichte Gleichgewichtszustand daher der fast völligen Zersetzung entspricht.

Man kann daher diese Reaktion so auffassen, als ob sie vollständig und ohne Gegenreaktion verliefe. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist proportional der Anzahl der jeweilig vorhandenen AsH_3-Moleküle. Wenn die Anfangskonzentration derselben c betrug und nach der Zeit t die Anzahl x zerfallen ist, so ist:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(c - x).$$

Wollen wir berechnen, wie weit der Zerfall nach der Zeitdauer t fortgeschritten ist, so haben wir zu integrieren von $x = 0$ bis $x = x$ und von $t = 0$ bis $t = t$. Wir haben dann

$$\int_0^x \frac{dx}{c-x} = \int_0^t k\,dt \text{ oder } \log\text{nat} \frac{c}{c-x} = kt.$$

Bei der Zersetzung des AsH_3 kann man den Fortschritt derselben an der Druckzunahme experimentell verfolgen.[1]) Aus einem Mol. AsH_3 werden $\frac{3}{2}$ Mol. H_2, das As wird im festen Zustande abgeschieden. Ist der Anfangsdruck P_0, so wird er nach Zerfall von x Molekülen $P_t = \frac{P_0}{c}\left(c + \frac{1}{2}x\right)$ und daraus $\frac{x}{c} = \frac{2P_t - P_0}{P_0}$ und $k = \frac{P_0}{2(P_0 - P_t)}$. Wenn bei 310° anfangs $P_0 = 784{,}84$ war, so wurde nach 7 Stunden der Druck $P = 969{,}08$ gefunden. Hieraus ergibt sich $k = 0{,}0907 \cdot \frac{x}{c} = 0{,}470$. Mit Hilfe dieses Wertes für k können wir nun für jeden Zeitpunkt t den Druck P_t und das Verhältnis $\frac{x}{c}$ vorausberechnen. Wir finden

t = 3 Std.	P_t = 878,5	$\frac{x}{c}$ = 0,239 (gef. 0,238)
5 „	928,0	0,365 „ 0,365
8 „	987,2	0,516 „ 0,516

Wir sind also in der Lage, den Fortschritt der Reaktion mit der Zeit im voraus zu berechnen. Daß nicht alle AsH_3-Moleküle zugleich zerfallen, ist darin begründet, daß eben jeweilig nur ein gewisser Bruchteil derselben $k = 9\,^0/_0$ in dem zum Zerfall geeigneten Bewegungszustand sich befinden.

Bei der Zersetzung des AsH_3 kam immer nur ein einzelnes Molekül in Frage, die Reaktion verlief unimolekular. Bei der Esterverseifung z. B. $CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$ aber traten stets zwei Moleküle zusammen ins Spiel. Auch hier ist die Gegenreaktion zu vernachlässigen, und wir haben für bimolekulare Vorgänge analog wie oben: $\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)$ oder nach Integration $k = \frac{1}{(a - b)t} \log \text{nat} \frac{(a - x)b}{(b - x)a}$[2]).

Wenn z. B. $a = 0{,}02676$, $b = 0{,}02034$ war und nach 10,4 Minuten bei 10° der durch Titration zu bestimmende Rest der NaOH $(a - x) = 0{,}01825$ gr.mol betrug, so ist $x = 0{,}00851$ und wir finden $k = 239$. Mit diesem Werte berechnen wir:

t = 4,89 Min.	x = 0,00499 (gef. 0,00501)
t = 28,18 „	x = 0,01409 „ 0,01411).

In gleicher Weise gibt es trimolekulare Reaktionen, z. B.



$$HCOONa + 2\,CH_3COOAg = 2\,Ag + CO_2 + CH_3COOH + CH_3COONa$$ [3])



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$ [4]) und $$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$$ [5])

für welche dann: $\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)(c - x)$ und integriert

$$k = \frac{1}{t(c - a)}\left(\frac{1}{a - b}\right) \log \text{nat} \frac{b(a - x)}{a(b - x)} + \frac{1}{c - b} \log \text{nat} \frac{c(b - x)}{b(c - x)}.$$

Reagieren 3 gleiche Moleküle miteinander oder sind die Anfangskonzentrationen gleich, so wird $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$ und $k = \frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2 t}$. Die quadrimolekularen Umsetzungen sind sehr selten, z. B. $2H^{\cdot} + Br' + BrO_3 = HBrO + HBrO_2$[6]), noch mehr die quinquimolekularen[7]); höhere Reaktionen sind nicht bekannt, da die

---

[1]) Kooy, Z. phys. Chem. **12** 155; van t'Hoff, Dynamik 1896, S. 138. — [2]) Wenn $a = b$, so wird $k = \frac{x}{t(a - x)a}$. — [3]) Noyes u. Cottle, Z. phys. Chem. **27** 579. — [4]) Bodenstein, ebd. **29** 665. — [5]) Noyes, ebd. **16** 546. — [6]) Judson u. Walker, Journ. Chem. Soc. **1898** 410. — [7]) Donnan u. Rossignol, Trans. Chem. Soc. **83** 703.

Möglichkeit des Zusammentreffens so zahlreicher Moleküle im gleichen Momente sehr gering ist.

172. **Bestimmung der Reaktionsordnung.** Die Ordnung einer Reaktion kennen zu lernen ist daher von besonderem Werte, weil man so oft wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus derselben erhalten kann. So ist z. B. die Zersetzung des Jodwasserstoffs im allgemeinen bimolekular (vgl. Nr. 160) und darzustellen durch die Gleichung $2\,HJ = H_2 + J_2$. Wird der HJ aber dem Lichte ausgesetzt, so wird die Zersetzung monomolekular $HJ = H + J$, wie Bodenstein[1]) durch Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nachweisen konnte.

Dem Kaliumpersulfat kommt, wie aus vielen Gründen wahrscheinlich ist[2]), die Formel $K_2S_2O_8$ zu, nicht etwa KSO_4. Die Umsetzung mit Jodkalium sollte daher nach dem Schema verlaufen: $K_2S_2O_8 + 2\,KJ = 2\,K_2SO_4 + J_2$, also trimolekular sein. Wenn beide Anfangskonzentrationen der Zahl 35,71 entsprechen, so finden wir beim Einsetzen zusammengehöriger Wertenpaare von x und t[3]) die folgenden Zahlenwerte für die Konstante k_3 der trimolekularen Gleichung:

$x = 1{,}93$	$t = 30$	$k_3 = 154$	$k_2 = 53$
$x = 5{,}07$	$t = 85$	$k_3 = 165$	$k_2 = 54$
$x = 8{,}51$	$t = 164$	$k_3 = 173$	$k_2 = 53$
$x = 10{,}60$	$t = 224$	$k_3 = 179$	$k_2 = 52$

Behandeln wir die Reaktion aber als bimolekular, so finden wir für k_2 viel besser konstante Zahlen. Die Reaktion verläuft also bimolekular, indem sich mit einem Mol. $K_2S_2O_8$ die beiden KJ nacheinander umsetzen, oder indem $K_2S_2O_8$ vorher in $2\,KSO_4$ zerfällt.

Außer dieser Methode, die Reaktion versuchsweise nach verschiedenem Schema zu behandeln um konstante Werte für k zu erlangen, kann man eine zweite systematische Methode zur Ermittlung der Reaktionsordnung anwenden, die von van t'Hoff[4]) angegeben wurde.

Sind im Volumen v die Mengen der reagierenden Moleküle n_1 n_2 n_3 usw., so ist im Anfang (wo x noch nahezu $= 0$) die Geschwindigkeit

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_v = k\,\frac{n_1}{v}\cdot\frac{n_2}{v}\cdot\frac{n_3}{v}\ \text{usw.}$$

Haben wir dieselben Molekülzahlen im Volumen w, so ist hier

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_w = k\,\frac{n_1}{w}\cdot\frac{n_2}{w}\cdot\frac{n_3}{w}\ \text{usw.},$$

das Verhältnis der beiden Anfangsgeschwindigkeiten wird somit:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_v : \left(\frac{dx}{dt}\right)_w = \frac{w\,w\,w\ldots}{v\,v\,v\ldots}$$

für unimolekulare Reaktionen also $= \frac{w}{v}$, für bimolekulare $= \frac{w}{v}\,\frac{w}{v}$ usw., d. h. allgemein für eine Reaktion der Ordnung $y = \left(\frac{w}{v}\right)^y$, woraus:

$$\log\left(\frac{dx}{dt}\right)_v - \log\left(\frac{dx}{dt}\right)_w = y\log\frac{w}{v}.$$

Durch Messung, resp. Extrapolierung der Anfangsgeschwindigkeiten in den Volumina v und w kann also y direkt berechnet werden.

Bei der Umsetzung zwischen Amylen und Trichloressigsäure berechnen wir nach den

[1]) Bodenstein, Z. phys. Chem. 22 23. — [2]) Bredig, Z. phys. Chem. 12 230; Möller, ebd. 12 555. — [3]) Nach Slater Price, Z. phys. Chem. 27 474. — [4]) van t'Hoff, Etudes de dyn. chim.

Messungen von Nernst und Hohmann[1]) in den Reaktionsvolumina v = 915 und w = 1986 durch Extrapolierung $\frac{dx}{dt} = 0{,}0150$ resp. 0,0034, und wir haben:

$$0{,}6446 = y \cdot 0{,}3366$$
$$y = 1{,}91, \text{ d. h. nahezu } = 2.$$

Die Reaktion verläuft also bimolekular, wie auch anderweitig bestätigt werden konnte.

173. **Gekuppelte Reaktionen.** In den meisten Fällen, wo Reaktionen höherer Ordnung vorzuliegen, also mehrere Moleküle gleichzeitig einzutreten scheinen, handelt es sich in Wahrheit um das Zusammenwirken mehrerer „gekuppelter" Reaktionen niederer Ordnung.

So verläuft z. B. die Acetylen-Verbrennung nicht als Reaktion siebenter Ordnung nach dem Schema: $2\,C_2H_2 + 5\,O_2 = 4\,CO_2 + 2\,H_2O$, sondern sie schreitet nach der Geschwindigkeitsgleichung einer bimolekularen Reaktion fort[2]), wahrscheinlich: $C_2H_2 + O_2 = 2\,CO + H_2$, an die sich die weiteren Umsetzungen: $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ und $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ mit so großen Geschwindigkeiten anschließen, daß dadurch keine merkliche Beeinflussung des schließlich beobachteten Umsatzes verursacht wird.

Ebenso könnte natürlich auch eine der in zweiter Linie eintretenden Reaktionen langsamer verlaufen und dadurch Geschwindigkeit und Ordnung des gesamten Vorganges bestimmen.

Solche gekuppelte Reaktionen sind in zahlreichen Fällen beobachtet worden von Ostwald[3]), Knoblauch[4]) usw.[5])

174. **Katalytische Beschleunigung von Reaktionen.** Der Rohrzucker spaltet sich unter Wasseraufnahme in Dextrose und Lävulose nach dem Schema: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Wenn viel Wasser zugegen ist, so bleibt dessen Menge konstant[6]), und die Reaktion muß unimolekular verlaufen, was auch tatsächlich beobachtet wird.[7]) Die Geschwindigkeitskonstante ist in reinen Zuckerlösungen sehr klein, wächst aber erheblich beim Zusatz freier Säuren, ohne daß der Charakter der Reaktion irgendwie geändert wird, und zwar nahezu der Säurekonzentration proportional.

Sie beträgt in	0,5 norm. HCl	k = 20,5
	0,1	3,34
	0,01	0,32.

Außerdem ist sie größer für die starken Säuren (0,5 HCl k = 20,5, 0,5 CH_3COOH k = 0,1) d. h. für solche, deren Dissoziationsgrad (vgl. 6. Abschn.) erheblicher ist.

Arrhenius[8]) erkannte zuerst, daß hier eine deutliche Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Menge der in Lösung vorhandenen freien $H^{\cdot}$-Ionen vorliegt, so daß umgekehrt die Konzentration derselben aus der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers berechnet werden kann.[9]) Die $H^{\cdot}$-Ionen treten dabei nicht in erkennbarer Weise in die Reaktion mit ein, ihre Menge bleibt dauernd unveränderlich. Ob sie sich vielleicht an der Bildung einer weiter zerfallenden Zwischensubstanz beteiligen oder ob sie nur durch ihre lebhafte

---

[1]) Nernst u. Hohmann, Z. phys. Chem. **11** 375. — [2]) Bone u. Cain, Chem. Soc. Trans. **71** 26. — [3]) Ostwald, Z. phys. Chem. **2** 127. — [4]) Knoblauch, ebd. **26** 96. — [5]) Z. B. van de Stadt, ebd. **12** 322, Noyes, ebd. **18** 131. — [6]) In sehr konzentrierten Zuckerlösungen ist diese Vereinfachung natürlich nicht mehr zulässig. Cohen, Z. phys. Chem. **23** 442, **37** 69; v. Lippmann, Ber. Chem. Ges. **34** 3747. — [7]) Der Rohrzucker ist rechtsdrehend, das entstehende Gemisch von Dextrose und Lävulose aber linksdrehend. Aus der Änderung des Drehungsvermögens kann der Verlauf der Umwandlung daher leicht verfolgt werden. — [8]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **4** 226. — [9]) Z. B. Ostwald, Journ. pr. Chem. (2) **28** 388, **31** 308; Trevor, Z. phys. Chem. **10** 321.

Molekularbewegung wirksam sind, hat noch nicht mit Sicherheit entschieden werden können.

Man bezeichnet Substanzen, welche in dieser Weise die Reaktionsgeschwindigkeit befördern, als Katalysatoren.

Die katalytische Wirkung der H˙-Ionen wird durch in der Lösung noch vorhandene Neutralsalze nicht unwesentlich beeinflußt, teils indem die Dissoziation der Säuren beeinträchtigt wird, teils indem sich die Reibung der Lösung vermehrt oder vermindert.[1])

Außer den Wasserstoffionen können auch Platinschwarz und besonders kolloidale Metalle katalysierend auf Reaktionen einwirken[2]) (Metallfermente) in ganz analoger Weise, wie dies durch organische Fermente geschieht.

Die Übereinstimmung geht sogar so weit, daß gerade wie bei letzteren Vergiftungen durch SH_2, HCy, CO, J_2 usw. beobachtet werden.[3]) Schließlich wirken auch feste Körper an ihren Oberflächen [z. B. Glaswände[4])] beschleunigend auf manche Gasreaktionen ein, was vielleicht durch die Kondensation der adsorbierten Gasschichten seine Erklärung findet. Ob letzteres auch bei den Metallfermenten zutreffend ist,[5]) dürfte zum mindesten noch zweifelhaft sein.

In manchen Fällen besteht die katalytische Wirkung sicher darin, daß der Katalysator zur Bildung von Zwischensubstanzen Anlaß gibt, wie z. B. Wasser bei vielen Gasreaktionen ($H_2 + Cl_2$ vgl. Nr. 62). Die Verbrennung des Kohlenoxyds erfolgt bei Gegenwart von Wasser oder andrer wasserstoffhaltiger Gase (SH_2, C_2H_4) 10mal so schnell wie bei Abwesenheit derselben, während CS_2, CO_2 usw. ohne Einfluß sind. Das vollständige Reaktionsschema dürfte wohl sein: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Hervorzuheben ist noch, daß die Geschwindigkeitsvermehrung durch Katalysatoren nicht in einer Vergrößerung der Reaktionsenergie, sondern nur in einer Beseitigung von Widerständen beruhen kann,[6]) denn sonst würde der selbst schließlich nicht veränderte Katalysator Energie aus nichts erschaffen.

Ebensowenig kann die Gegenwart des Katalysators eine Verschiebung des Gleichgewichts veranlassen, da dies mit Energieaufwand verbunden wäre. Unsere Betrachtungen über die kinetische Natur des Gleichgewichts lehren uns dann sofort, daß der Katalysator die Geschwindigkeiten beider sich entgegenwirkenden Reaktionen im gleichen prozentualen Verhältnis vergrößern muß. Baker[7]) wies nach, daß bei Abwesenheit von Wasser weder Bildung noch Spaltung des NH_4Cl-Dampfes erfolgt. Ditte[8]) fand dasselbe Gleichgewicht der Reaktion $Se + H_2 = SeH_2$ mit und ohne Katalysator (Bimsstein) (bei 440° · 46,8 und 45,2 %), obgleich die Bildung sehr beschleunigt war.

Mitunter wird auch beobachtet, daß Reaktionen durch die Gegenwart geringer Mengen gewisser Substanzen verzögert, ja sogar gänzlich aufgehoben werden [z. B. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ durch N_2 und organische Substanzen[9])].

175. **Störungen des Reaktionsverlaufes.** Wenn durch das Fortschreiten der Umsetzung in einem reagierenden Systeme außer der Änderung der Konzentrationen auch noch andere Veränderungen bedingt werden, so kann der Reaktionsverlauf wesentlich beeinflußt und die Ordnung desselben verändert werden.

Die Ortho-oxymethylbenzoësäure geht unter Abspaltung von Wasser in das Phtalid über[10]) nach dem Typus einer unimolekularen Reaktion. Ist also a die ursprüngliche Kon-

[1]) Vgl. hierzu: Arrhenius, Z. phys. Chem. **1** 110; Palmaer, ebd. **22** 492; Buchböck, ebd. **23** 123; Ostwald, Journ. pr. Chem. (2) **23** 209; Spohr, ebd. (2) **32** 82; Euler, Z. phys. Chem. **32** 348. — [2]) Bredig u. Müller v. Berneck, Z. phys. Chem. **31** 258. — [3]) Bredig u. Reinders, ebd. **37** 323; Ikeda, ebd. **37** 31. — [4]) Bodenstein, ebd. **29** 665, **46** 725. — [5]) Liebermann, Ber. Chem. Ges. **37** 1519. — [6]) Helmholtz, Erh. d. Kraft S. 25. — [7]) Baker, Chem. Soc. Journ. **1885** 349. — [8]) Ditte, Compt. rend. **1872** 980. — [9]) Bunsen u. Roscoe, vgl. Nr. 62. — [10]) Collan, Z. phys. Chem. **10** 130.

zentration der Säure, so ist $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$. Nun ist aber zu bemerken 1. daß nur der nicht elektrolytisch dissoziierte Teil der Säure zerfällt. Wenn also α der Dissoziationsgrad, so ist $(a - x)(1 - \alpha)$ als aktive Massen einzuführen; 2. daß die anwesenden $H^{\cdot}$-Ionen den Zerfall katalytisch beschleunigen, proportional ihrer Anzahl, so daß $k = k_0 \alpha (a - x)$ zu setzen ist.

Nun ist aber α von der Konzentration der Säure abhängig nach der Beziehung: $(a - x)(1 - \alpha) = A (a - x)^2 \cdot \alpha^2$ (Dissoziationsisotherme vgl. Abschn. 6), wo A aus einer einmaligen Bestimmung von α bei gegebener Säurekonzentration zu berechnen ist. Man findet $A = 6623$ bei 25°.

Die Geschwindigkeitsgleichung wird somit:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \alpha (a = x)(a - x)(1 - \alpha)$$

Aus der Dissoziationsisotherme hat man:

$$\alpha = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4 A (a - x)}}$$

oder, wenn die $\sqrt{\ } = z$ geschrieben wird:

$$\alpha = \frac{2}{1 + z}$$

und mit dieser Substitution schließlich:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dz}{dt} \frac{2z}{4A} = k_0 \frac{2(z-1)^3}{16 A^2}$$

und integriert:

$$k_0 t = 2 A \frac{2z - 1}{(2 - 1)^2} - \text{Konst.},$$

wo die letztere Konstante für $x = 0$ ebenfalls verschwinden muß. Man berechnet aus dieser Bedingung ihren Wert zu 1257, wenn $a = 0{,}0192$ gegeben war.

Bei 25° war nach 25 Stunden der Normalgehalt der Säure auf $a - x = 0{,}01196$ gesunken, und hiermit finden wir $k_0 = 14{,}5$. Ebenso berechnet man dann, wenn eingesetzt wird:

t = 8	a − x = 0,01802	k_0 = 14,7	k = 0,00907
70	0,00647	14,5	0,00675
650	0,00054	14,5	0,00239.

Die k_0 sind also sehr gut konstant, während die ohne Rücksicht auf die Störungen des Verlaufs gefundenen k-Werte der einfachen unimolekularen Gleichung durchaus keine Konstanz erkennen lassen.

176. **Verlauf unvollständiger Reaktionen.** In allen bisher behandelten Fällen, wo Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht wurden, konnte die Wirkung der Gegenreaktion vernachlässigt werden, und die fragliche Umsetzung verlief nahezu vollständig (vgl. Nr. 171).

Wenn aber beide Reaktionen annähernd gleich schnell fortschreiten und daher schon in einem mittleren Gleichgewichtszustande ihr Ende erreichen, muß bei Berechnung des Fortschrittes der einen auch der Verlauf der andern in Betracht gezogen werden.

Wenn z. B. bei der Bildung von Estern aus Alkohol[1]) und Säure die Anfangskonzentrationen waren: a = Alkohol, s = Säure, w = Wasser und Ester = 0, so ist die Geschwindigkeit der Esterbildung unter Rücksicht auf die Gegenreaktion (vgl. Nr. 160)

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(s - x) - k_2 (w + x)(x)$$

Diese Gleichung wird analog wie früher integriert und gibt eine Beziehung zwischen x, t, k_1 und k_2. Wenn wir ein Wertenpaar x, t einsetzen, können wir aber k_1 und k_2 noch

[1]) Knoblauch, Z. phys. Chem. **22** 268. Ähnliche Fälle sind behandelt von Kistiakowsky, Beibl. Wied. Ann. **1891** 295; Henry, Z. phys. Chem. **10** 96; Küster, ebd. **18** 161; Walker u. Kay, ebd. **24** 372.

nicht bestimmen, sondern wir brauchen eine zweite Gleichung zwischen diesen beiden Unbekannten.

Diese wird uns gegeben, wenn wir den Gleichgewichtszustand bestimmen und hier aus der Gleichung $k_1(a - x_0)(s - x_0) = k_2(w + x_0)(x_0)$ das Verhältnis $\frac{k_2}{k_1}$ berechnen. Dann können wir k_1 aus der Integralgleichung eliminieren und k_2 unter Einsetzung verschiedener Wertenpaare berechnen. Nach den Messungen von Knoblauch finden wir[1]) für

t = 58 und	x = 0,1627	k_2 = 0,000100
108	0,2980	0,000102
442	0,6280	0,000101

Gehen wir umgekehrt von einem Reaktionsgemisch aus, in welchem die Konzentration des Esters e = 1, des Wassers = w, des Alkohols = a, der Säure aber = 0 war, so ist die Geschwindigkeit der Esterzersetzung:

$$\frac{dy}{dt} = k_2(w - y)(e - y) - k_1(a + y)y$$

In ganz analoger Weise wie oben berechnen wir dann für

t = 86 und	y = 0,0863	k_2 = 0,000100
138	0,1248	0,000101
464	0,2327	0,000103

Die hier für k_2 erhaltenen Werte stimmen mit den obigen Werten gut überein, was als Bestätigung für die Richtigkeit unserer Rechnung gelten kann.

Die Größe k_2 gibt an, welcher Bruchteil des Esters bei 25° im Gleichgewichtszustande sich durchschnittlich in Zersetzung und natürlich gleichzeitig in Wiederbildung befindet, und gibt uns ein Bild von der Lebhaftigkeit des Austausches beim kinetischen Gleichgewicht.

177. **Einfluß äußerer Umstände auf die Reaktionsgeschwindigkeit.** Das Medium, in welchem sich eine Reaktion abspielt, ist von erheblichem Einfluß auf die Geschwindigkeit derselben, einmal wegen der Volumvermehrung, dann auch wegen der Veränderung der Molekularbeweglichkeit durch seine innere Reibung.

Menschutkin[2]) verfolgte die Umsetzung von Triäthylamin und Äthyljodid in verschiedenen Lösungsmitteln und fand bei derselben Temperatur

in Benzol	k = 0,00584	Hexan	k = 0,00018
Äther	= 0,00076	Benzylalkohol	= 0,13300
Alkohol	= 0,03660		

also Geschwindigkeitsänderungen etwa im Verhältnis 1 : 1000.

Sehr wesentlich kommt auch die Fähigkeit des Mediums in Frage, die Bildung[3]) oder Dissoziation[4]) Polymerer bei den reagierenden Stoffen zu veranlassen, und dadurch die Menge der aktiven Massen zu beeinflussen.

Indifferente Zusätze zu einem Reaktionsgemisch können aus denselben Gründen beschleunigend oder hemmend wirken[5]).

Der äußere Druck übt bei gasförmigen Systemen besonders eine Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus zunächst durch Veränderung des Reaktionsvolumens.

In flüssigen Systemen kommt dieser Umstand weniger in Frage, wohl aber die Veränderung der inneren Reibung durch bedeutende Drucke. Die Zuckerinversion wird durch äußeren Druck verzögert[6]) (1 % pro 100 Atm.), die Verseifung des Methylacetats im Gegenteil beschleunigt[7]).

---

[1]) Vgl. zur Berechnung Roloff-Berkitz, Leitfad. f. d. elektrochem. Seminar. Stuttgart 1904. — [2]) Menschutkin, Z. phys. Chem. **1** 611, **5** 589, **6** 41; auch de Hemptinne und Bekaert, ebd. **28** 225. — [3]) Auwers, Z. phys. Chem. **18** 595, **21** 337. — [4]) Kablukoff, ebd. **4** 429; Wakemann, ebd. **11** 63; Zelinsky, ebd. **21** 49. — [5]) Buchböck, ebd. **23** 123, **34** 229. — [6]) Röntgen, Wied. Ann. **45** 98; Rothmund, Z. phys. Chem. **20** 170. — [7]) Rothmund, l. c.; Stern, Wied. Ann. **59** 652.

Die Einwirkung des Lichtes kann Reaktionen beschleunigen, oder auch (wohl durch Beschleunigung der Gegenreaktion) verzögern[1]. Wenn die betr. Reaktion im Dunkeln fast gar nicht vor sich geht, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des absorbierten Lichtes proportional, und der Verlauf wird wie bei katalytischer Beschleunigung unimolekular[2].

Die Wirkung des Lichtes kann entweder darauf beruhen, daß die Moleküle gespalten werden und so die eigentliche Umsetzung vorbereitet wird (z. B. das O_2-Molekül in der Umsetzung $4KJ + 4HCl + O_2 = 2J_2 + 2H_2O + 4KCl$).[3] Die Reaktion verläuft dann unimolekular, während sie im Dunkeln von höherer Ordnung ist. Dasselbe sahen wir bereits beim Zerfall des HJ.[4]

Oder die Lichtwirkung kann darin beruhen, daß der Übergang der Ladungen von Ionen auf neutrale Atome befördert wird (z. B. $2Hg^{\cdot\cdot} + 4Cl' + C_2O_4'' + 2H^{\cdot} = 2Hg^{\cdot} + 4Cl' + 2CO_2 + 2H^{\cdot}$).[5]

In höheren Temperaturen sind die Erschütterungen der Moleküle oder ihrer Ladungen ohnedies lebhafter, und die Lichtwirkung tritt hier daher zurück.

Die Absorption des Lichtes im reagierenden System stellt eine Energiezufuhr dar und kann daher — im Gegensatz zu den Katalysatoren (vgl. Nr. 174) auch die Lage des Gleichgewichts verändern. Manche Lichtreaktionen gehen daher im Dunkeln zurück[6]. Die Verschiebung des Gleichgewichts erfolgt stets im Sinne des Systems mit der geringsten Absorption für die wirkende Lichtart[7].

So wird Ozon aus O_2 gebildet durch Licht, dessen λ kleiner als $0{,}2\,\mu$ ist, durch längere Lichtwellen wird es zerstört.[8] Die alte Regel von Ritter (1801), Davy (1812) und Chastaing (1877),[9] daß die roten Lichtstrahlen oxydierend, die blauen reduzierend wirken, steht hiermit im Zusammenhange.

Auf den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird später (Kap. 5) eingehender zurückzukommen sein.

178. **Kinetik heterogener Systeme.** Wenn Reaktionen zwischen Substanzen verlaufen, die verschiedenen Phasen angehören, so ist die Geschwindigkeit meist durch Diffusionsvorgänge in so hohem Maße bedingt, daß die andern Faktoren dagegen völlig zurücktreten und der Verlauf scheinbar unimolekular ist[10].

Bei der Auflösung fester Körper in Flüssigkeiten bildet sich eine gesättigte Schicht an der Oberfläche, und die Diffusion bedingt die Geschwindigkeit, so daß z. B. feste Magnesia von der Essigsäure schneller angegriffen wird als von der stärkeren Benzoësäure.[11]

Umgekehrt ist auch der Kristallisationsvorgang von vielen Nebenfaktoren (Unterkühlung, Verunreinigungen, Bildung von Keimen) abhängig, so daß die Reaktion nicht einfach nach Gesichtspunkten der Kinetik zu verfolgen ist[12].

---

[1] Trautz, Arch. wiss. Photogr. 169. 351. — [2] Luther u. Weigert, Z. phys. Chem. **33** 385. — [3] Plotnikow, ebd. **58** 214. — [4] Bodenstein, ebd. **22** 33. Andere Fälle Kistiakowsky, ebd. **35** 431; Kastle u. Loevenhart, Journ. Am. Chem. Soc. **21** 262; Beatty, ebd. **20** 159; Amato, Gazz. chim. **14** 57. — [5] Roloff, ebd. **13** 327. — [6] Foster, Journ. Chem. Soc. **22** 136. — [7] Bancroft, Journ. Phys. Chem. **10** 721. — [8] Regener, Drud. Ann. **20** 1033. — [9] Chastaing, Ann. Ch. Phys. (5) **9** 145. — [10] Kremann, Monh. Chem. **26** 315; Z. f. El. **11** 558; Goldschmidt, ebd. **11** 430. — [11] Brunner, Diss. Göttingen 1903; Noyes u. Withney, Z. phys. Chem. **33** 689. — [12] Tammann, Z. phys. Chem. **24** 152, **25** 441, **26** 307, **29** 51; Bogojawlensky, ebd. **27** 585; Lidbury, ebd. **39** 453.

4. Kapitel.

Wärmetönung chemischer Reaktionen.

179. **Messung und Berechnung der Wärmetönungen.** Jede Reaktion verläuft mit einer (meist positiven) Wärmetönung, die aus der Erwärmung einer das Reaktionsgemisch umgebenden Wassermenge im gewöhnlichen Wasserkalorimeter[1]) oder in der kalorimetrischen Bombe von Berthelot[2]) oder aus dem Schmelzen einer entsprechenden Eismenge im Eiskalorimeter von Bunsen[3]) experimentell bestimmt werden kann.

Besondere Berücksichtigung verdient der Aggregatzustand der reagierenden oder entstehenden Stoffe sowie die etwa auftretenden Änderungen des Volumens.

Wenn $2H_2 + O_2$ sich zu 2 gr Molekülen gasförmigem Wasser bei 0° C vereinigen, so wird die Wärmetönung von 2 · 58100 cal beobachtet. Da hierbei aber aus 3 Gasmolekülen 2 werden, zieht sich bei konstantem Druck das Volumen zusammen, und der äußere Druck leistet die Arbeit RT = 2 · 273 cal bei 0° C, die als Wärme auftritt und mit gemessen wird. Die wahre Tönung der Reaktion ist daher nur 116200 — 546 = 115660 cal für $2H_2O$ oder 57830 cal für $1H_2O$.

Wenn das gasförmige Wasser sich kondensiert, so wird noch die Kondensationswärme frei (10700 cal für 1 gr.mol. bei 0°).[4]) Man beobachtet im Kalorimeter also 58100 + 10700 = 68800 cal.[5]) Hiervon ist abzusetzen der Arbeitsgewinn beim Verschwinden von $^1/_2$ gr.mol (s. oben) und von 1 gr.mol bei der Kondensation, also: 1,5 · 2 · 273 = 820 cal, und es bleiben rund 68000 cal.

Wenn schließlich festes Wasser gebildet wird, so tritt noch die Erstarrungswärme hinzu (1400 cal für 1 gr.mol), und man beobachtet im Kalorimeter 68800 + 1400 = 70200 cal.[6])

Ebenso muß berücksichtigt werden, wenn bei der Auflösung von Zink in Schwefelsäure 34200 cal beobachtet werden, daß zur Bildung von 1 gr.mol H_2 noch 2 · 300 cal als Arbeit gegen den äußeren Druck aufgewendet worden sind, so daß die Reaktion in Wahrheit 34800 cal geliefert hat.

Der Kohlenstoff liefert bei vollständiger Verbrennung zu CO_2 verschiedene Wärmetönungen, je nachdem er als Kohle (97650 cal), als Graphit (94810 cal) oder als Diamant (94310 cal) verbrannt wurde. Angaben über die Modifikation solcher Stoffe sind also bei jeder Messung hinzuzufügen.

Wenn wir beobachten, daß bei der Vereinigung von $H_2 + J_2$ zu 2HJ gasf. 190 cal frei werden[7]), so darf diese Wärmemenge nicht angesehen werden als die Energie, welche die Vereinigung von H und J liefert, sondern es muß berücksichtigt werden, daß die Spaltung von H_2 in 2H einen Aufwand von 34500 cal[8]) und die Spaltung von J_2 einen solchen von 28500 cal[9]) erforderte. Wir haben demnach nicht zu schreiben: H + J = HJ + 95 cal, sondern H + J = HJ + 31600 cal. Die gemessenen Wärmetönungen sind also (abgesehen von ganz seltenen Fällen) nur die Differenzen der eigentlichen Reaktionswärmen.

---

[1]) Vgl. bes. Nernst, Z. phys. Chem. **2** 23; v. Steinwehr, ebd. **36**, 185. — [2]) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **13** 298; Jaeger u. v. Steinwehr, Z. phys. Chem. **53** 153; Thomsen, Compt. Rend. **140** 1497. — [3]) Bunsen, Pogg. Ann. **141** 1; Schuller u. Wartha, Wied. Ann. **2** 359; v. Than, ebd. **13** 84. — [4]) Winkelmann, Wied. Ann. **2** 208. 358; vgl. Nr. 116. — [5]) Berthelot u. Matignon, Ann. Chim. Phys. (6) **30** 553, finden 69000 cal; Mixter, Sill. Am. Journ. (4) **16** 214; gibt 68400 cal. — [6]) Berthelot u. Matignon l. c. finden 70400 cal. — [7]) Bodenstein, Z. phys. Chem. **29** 295. — [8]) Wiedemann, Wied. Ann. **10** 233, **18** 509. — [9]) Boltzmann, ebd. **22** 72.

180. **Veränderung der Wärmetönung mit der Temperatur.** Für die Änderung der Umwandlungsenergie mit der Temperatur fanden wir früher (Nr. 23) die auch hier gültige Beziehung:

$$\frac{dQ}{dT} = c_1 - c_2$$

wo c_1 und c_2 die spezifischen Wärmen (bei konstantem Volum) des reagierenden Systems vor und nach der Umsetzung bedeuten.

Die mittlere spezifische Wärme der permanenten Gase im Intervalle von 0 bis T^0 ist für 1 gr.mol:[1]) $C_v = 4{,}68 + 0{,}00026\,T$, für Wasserdampf ist ebenso $C_w = 5{,}34 + 0{,}00106\,T$.[2]) Wir haben somit für 2 Mol Wasser

$$\frac{Q_T - Q_0}{T - 0} = 3\,C_v - 2\,C_w$$
$$= 3{,}36 - 0{,}00134\,T$$

und

$$Q_T = Q_0 + 3{,}36\,T - 0{,}00134\,T^2$$

Da nun für

$$T = 273^0 \quad Q = 115660$$

war (Nr. 179), so ist für

$$T = 0 \quad Q_0 = 114840$$

und wir haben für die wahre Bildungswärme von 2 Mol gasförmigen Wassers bei jeder Temperatur T $\quad Q_T = 114480 + 3{,}36\,T - 0{,}00134\,T^2$.

Die Wärmetönung nimmt mit steigender Temperatur also hier zu:

T = 0	Q = 114840	T = Q = 1250	Q = 116950
273	115660	= 1500	= 116860
1000	116860	= 1750	= 116620

bis bei T = 1250 ein Maximum erreicht wird. Danach nimmt Q wieder ab.

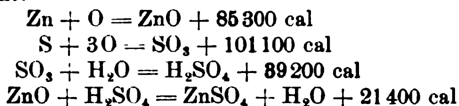
181. **Gesetz der konstanten Wärmesumme.** Der I. Hauptsatz der Wärmetheorie (vgl. Nr. 10) besagt, daß die Energieänderung stets die gleiche sein muß, wenn ein System aus einem Zustande in einen andern überführt wird, unabhängig vom Wege, auf dem dies geschieht. Auf die Wärmetönung chemischer Reaktionen ist dies Gesetz bereits 1840 von Heß[3]) angewendet und praktisch erwiesen worden.

Wenn NH_3 und HCl sich im gasförmigen Zustande zu festem NH_4Cl vereinigen, so werden 62100 cal frei. Wird erst NH_3 in Wasser gelöst, so werden 8430 cal, ebenso für HCl 17300 cal frei. Reagieren diese miteinander, so erhält man 12300 cal und beim Ausscheiden des NH_4Cl (die negative Lösungswärme desselben) 4000 cal. Im ganzen ergibt also dieser zweite Weg zur Darstellung des festen NH_4Cl aus den Gasen 42030 cal, d. h. (bis auf die Messungsfehler) genau soviel wie oben.

Man kann dies Prinzip benutzen, um nicht direkt zugängliche Wärmetönungen zu berechnen.

182. **Bildungswärme der Stoffe aus den Elementen.** Das vorgenannte Gesetz der konstanten Wärmesumme liefert die Möglichkeit, die Bildungswärme eines Stoffes aus seinen Elementen zu berechnen, die oft unmittelbar nicht bestimmbar ist, z. B. $Zn + S + 4\,O = ZnSO_4 + Q$.

Man findet direkt:



$$Zn + O = ZnO + 85300 \text{ cal}$$
$$S + 3\,O = SO_3 + 101100 \text{ cal}$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 89200 \text{ cal}$$
$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O + 21400 \text{ cal}$$

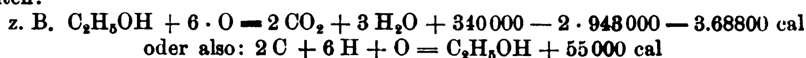
Wird das $ZnSO_4$ auskristallisiert, so werden 19100 cal gebunden, und wir erhalten schließlich: $Zn + S + 4\,O = ZnSO_4 + 227900$ cal.

---

[1]) Holborn u. Austin, Abh. d. Phys. Techn. Reichsanst. 4 131. — [2]) Langen, Z. Ver. D. Ing. 1903, Heft 8. — [3]) Hess, Pogg. Ann. 50 385.

183. Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Wenn organische Verbindungen mit überschüssigem Sauerstoff in der Berthelotschen Bombe (also bei konstantem Volumen) vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt werden, erhält man die Verbrennungswärme Q ohne die im freien Raume noch bei der Bildung der Gase zu leistende Arbeit gegen den äußeren Druck.

Man findet z. B. für Alkohol 340000 cal, Zucker 1355000 cal, Essigsäure 210000 cal usw. Zieht man die Bildungswärmen des (flüssigen) Wassers (68800 cal) und der Kohlensäure (94300 cal) ab, so erhält man die (negative) Bildungswärme des Stoffes aus seinen Elementen:

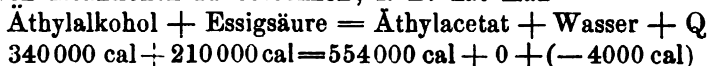


z. B. $C_2H_5OH + 6 \cdot O = 2\,CO_2 + 3\,H_2O + 340000 - 2 \cdot 94300 - 3.68800$ cal

oder also: $2\,C + 6\,H + O = C_2H_5OH + 55000$ cal

Man kann die Verbrennungswärmen selbst benutzen, um die Wärmetönungen von Reaktionen zu berechnen; z. B. hat man

Äthylalkohol + Essigsäure = Äthylacetat + Wasser + Q



340000 cal + 210000 cal = 554000 cal + 0 + (— 4000 cal)

Für die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe ist von Thomsen[1]) eine empirische Formel aufgestellt worden:

$$Q = a\,106{,}2 + b\,52{,}5 + y\,15{,}5 + z\,43{,}9 + 0{,}580 \text{ große Calorien}$$

wo a die Anzahl der C-Atome, 2b der H-Atome, y die Zahl der doppelten, z die der dreifachen Bindungen bedeutet. So ist z. B. für Propan $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

$$Q = 3\;106{,}2 + 4\;52{,}5 = 0{,}580 = 529{,}2 \text{ große Calorien (gef. 529,2)}$$

für Propylen $CH_2 = CH - CH_3$ berechnet man 492,2 (gef. 492,7) große Calor., für Allylen $CH_3 - C \equiv CH$ $Q = 468{,}1$ (gef. 467,6) große Calorien.

Für Benzol versagt diese Formel hingegen. Unter Annahme von 9 einfachen Bindungen (Prismenformel) wäre $Q = 795{,}2$, für 3 Doppelbindungen $Q = 841{,}6$, während 779,8 große Cal. gefunden wurden.[2])

Es scheinen also konstitutive Einflüsse sehr ins Spiel zu treten.[3])

5. Kapitel.

Einfluß der Temperatur auf die Reaktionen.

184. Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur. Die Geschwindigkeit der Umsetzungen wird durch die Temperaturzunahme erheblich beschleunigt, und zwar wächst sie im allgemeinen für je 10° um das 2- bis 3fache, für Reaktionen mit großer Wärmetönung noch mehr bis zum 17fachen ($H_2 + Cl_2$) (vgl. hierzu Nr. 171).

Die Geschwindigkeitskonstante für die Spaltung der Dibrombernsteinsäure beträgt bei

15° k = 0,0000097	80° k = 0,0046
50° k = 0,000249	100° k = 0,0318

die Hälfte des Umsatzes ist erreicht bei 15° in 6 Wochen bei 100° in 22 Minuten.

Auch bei physiologischen Vorgängen ist die gleiche Erhöhung der Geschwindigkeit verschiedentlich beobachtet. Eierentwicklung bei Amphibien[4]), Kohlensäureentwicklung der Tiere[5]) und Assimilation der Kohlensäure durch Pflanzen[6]), bei der Hefebildung[7]) usw.

Die naheliegende Vermutung, daß die Erhöhung der kinetischen Molekulargeschwindigkeiten die Ursache der Reaktionsbeschleunigung bilde, ist

---

[1]) Thomsen, Z. phys. Chem. **1** 369 **7** 55 auch Clarke, Journ. Am. Chem. Soc. **24** 882; Lemoult, Compt. Rend. **136** 895. — [2]) Stohmann, Sächs. Ak. Ber. **93** 477. — [3]) Henderson, Journ. phys. Chem. **9** 40. — [4]) Abegg, Z. f. El. **11** 528 823. — [5]) Schulz, Pflügers Arch. **14** 90. — [6]) Kanitz, Z. f. El. **11** 689. — [7]) Herzog, Z. physiol. Chem. **37** 397.

nicht zutreffend, denn die Stoßzahl ist proportional der Geschwindigkeit der Moleküle, und diese wächst nur mit der Quadratwurzel der Temperatur, also z. B. von 0° auf 10° Cels. im Verhältnis $\sqrt{283} : \sqrt{273} = 1{,}04$ an. Weiteres über diese Frage erörtert z. B. Arrhenius.[1])

In seltenen Fällen kann es vorkommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur zurückgeht, nämlich dann, wenn die Beschleunigung die Gegenreaktion überwiegt.[2])

Auch bei Modifikationsänderungen, die eine bestimmte Umwandlungstemperatur haben, kann dieser Fall eintreten. Weißes Zinn z. B. geht bei Temperaturen unter 20° in graues Zinn über, um so schneller je weiter die gegebene Temperatur von der Umwandlungstemperatur verschieden ist. Deshalb steigt die Umwandlungsgeschwindigkeit an bis zu — 48° und erst bei noch tieferen Temperaturen überwiegt der gewöhnliche Einfluß der Temperatur.[3])

185. **Entzündungstemperatur und Explosionen.** Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur um einen regelmäßigen Prozentsatz abnimmt, kann sie schließlich zwar sehr klein, aber niemals völlig = 0 werden.

Die Einwirkung von HCl auf metallisches Na ist bei — 80° nicht mehr sichtbar, findet aber trotzdem erwiesenermaßen statt.[4])

Wenn eine Reaktion mehr Wärme entwickelt, als abgeleitet wird, so erwärmt sich das System, die Reaktion wird lebhafter, die Wärmeentwicklung folglich stärker, und die Geschwindigkeit kann bis zur Explosion gesteigert werden.

Zur Auslösung der Explosion kann die Erhitzung eines kleinen Teiles im Gemisch durch eine Wärmequelle (z. B. elektr. Funken oder Kompression durch Stoß) oder die lokale Beschleunigung durch Katalysatoren (feste Körper, Lichtstrahl usw.) dienen.

Explosionen können nur erfolgen, wenn die Reaktion Wärme frei macht, z. B. also die Verbrennung von Kohlenstaub in flüssiger Luft. Letztere allein kann aber trotz des hohen Dampfdruckes auch bei gewöhnlicher Temperatur niemals explosionsartig verdampfen, da hierzu Wärme verbraucht wird.

Die Temperatur, bei welcher die Reaktion eben so schnell verläuft, daß die entstehende Wärme nicht mehr abgeführt werden kann, also eine fortschreitende Erwärmung eintritt, wird als Explosions-Temperatur bezeichnet.

Knallgas $2 H_2 + O_2$ setzt sich auch bei niederen Temperaturen in nachweisbarer Menge um.[5]) Die Explosionstemperatur wird verschieden angegeben zu 500—800° C.[6]) Die Unsicherheit der Messungen liegt darin, daß eine gleichmäßige Erwärmung des Gases schwer ist[7]) und außerdem katalytische Einflüsse der Gefäße und der Feuchtigkeit in unberechenbarer Weise mitspielen. Auch die Konzentration des Gases (Druck) ist natürlich von Einfluß, ebenso die Beimischung indifferenter Gase oder einer Komponente im Überschuß. Knallgasgemische, die weniger als etwa 10% H_2 oder O_2 enthalten, explodieren überhaupt nicht mehr.[8])

186. **Verbrennungstemperatur und Explosionsdruck.** Wenn 1 gr.mol Wasserdampf aus 2 H_2 und O_2 entsteht, so werden 58100 cal frei. Nehmen wir an, daß keine Wärme abgeleitet wird, so ist die Erwärmung t zu berechnen: $Q = C_v t$. Für Wasserdampf haben wir nach Le Chatelier (vgl.

[1]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **4** 232. — [2]) Benson, Journ. phys. Chem. **7** 356 **8** 116. — [3]) Cohen und van Ejk, Z. phys. Chem. **30** 601. — [4]) Dorn und Völlmer, Wied. Ann. **60** 468. — [5]) Bodenstein, Z. phys. Chem. **29** 665. — [6]) Bodenstein, l. c. Mallard u. Le Chatelier, Ann. des mines **4** 274; Hélier, Ber. Chem. Ges. **26** 162; Mitscherlich, Compt. Rend. **122** 566. — [7]) Falk, Am. Chem. Journ. **28** 1527 löst diese Aufgabe auf Vorschlag von Nernst durch adiabatische Kompension. — [8]) Bunsen, Gasom. Meth **1877** 338; Tanatar, Z. phys. Chem. **35** 340.

Nr. 90) $C_v = (5,78 + 0,00287\,t)$ cal und schließlich $t = 3500^0$. Da bei den vorliegenden Umständen der Temperatur und des Druckes aber ca. 15 % des Gemisches nicht zusammentreten, so erhalten wir nur 85 % der Wärmetönung und mithin etwa 3000^0.[1])

Den Explosionsdruck finden wir dann aus der Überlegung, daß in demselben Volum, in dem anfangs bei 0^0 und 1 Atm. Druck $1^1/_2$ gr.mol H_2 und O_2 vorhanden waren, jetzt sich 1 gr. mol H_2O bei 3000^0 befindet und haben so:

$$p = \frac{1}{1,5} \; \frac{3000 + 273}{273} = 8 \text{ Atm.}$$

oder etwas mehr, weil infolge der unvollständig verlaufenden Reaktion mehr als 1 gr.mol Gas vorhanden ist (etwa 9,5 Atm.). Berthelot und Vieille[2]) fanden 9,8 Atm. auf experimentelem Wege mittels eines Zerquetschungsmanometers, d. h. aus der Kompression, die ein Blei- oder Kupferstück durch den Druck erfuhr.

Ist eine Komponente im Überschuß vorhanden, so wird die Wärmekapazität des Systems größer, die Temperatur und der Druck werden also geringer.

In festen Sprengstoffen werden die Drucke ganz erheblich größer, weil das Anfangsvolumen verhältnismäßig kleiner ist.[3]) Das Knallquecksilber nimmt für ein gr.mol (284 g) 64 ccm ein, die entstandenen Gase ($Hg + 2\,CO + N_2$) würden bei 3800^0 und 1 Atm. das Volumen beanspruchen:

$$4 \cdot 22,4 \cdot \frac{3800 + 270}{270} = 1350 \text{ Liter}$$

das ist etwa das 21000fache vom Volum des festen Knallquecksilbers. Explodiert dies in starrer Umhüllung, so würden die Gase unter einem Druck stehen der 21000 Atm. oder sicher noch mehr beträgt wegen der b-Korrektion der Gasgleichung (vgl. Nr. 93).

187. **Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionen.** Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Knallgas können wir berechnen als die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Wassermoleküle bei der Explosionstemperatur, denn durch deren Fortfliegen von der Explosionsstelle werden die Nachbarmoleküle genügend erschüttert, um in Reaktion zu treten.[4]) Wir finden (vgl. Nr. 101) für H_2O bei $3000^0 \cdot u = 61300 \sqrt{\frac{3273}{273}} = 212000$ cm. Da aber nicht die Geschwindigkeit der Wassermoleküle selbst, sondern ihre relative Geschwindigkeit den andern gegenüber in Frage kommt, die etwa $\frac{4}{3}$ der ersteren beträgt, so erhalten wir schließlich etwa 2800 m. Dixon[5]) fand 2821 m, Berthelot[6]) 2810 m.

In den festen Sprengkörpern erfolgt die Fortpflanzung durch eine Erschütterungswelle, deren Geschwindigkeit etwa der des Schalles in demselben Medium gleichkommt. Berthelot fand für Pikrinsäure 6500 m für Schießwolle 5400 m. Auch das Material des einhüllenden Rohres ist dabei naturgemäß von Einfluß, so daß für Methylnitrat in Kautschukschlauch 1620 m, in Stahlrohr 2100 m gefunden wurden.

188. **Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur.** Die Temperaturzunahme beschleunigt Reaktion und Gegenreaktion in verschiedenem Maße und kann daher das Gleichgowicht verschieben.

---

[1]) Die Temperatur der Knallgasflamme beträgt etwa nur 2000^0 wegen der Wärmeableitung und der größeren Dissoziation des Wasserdampfs unter geringerem Druck. — [2]) Berthelot u. Vieille, C. R. **98** 545. — [3]) Die höchsten Drucke liefert in Gasgemischen wohl Acetylen mit 2,5 gr.-mol Sauerstoff. Die Temperatur wird hier zu etwa 4500^0, der Druck zu 15,3 Atm. berechnet und letzterer auch in dieser Größe gemessen. — [4]) s. besd. Jouquet, Journ. de math. **1905** 374 **1906** 5. — [5]) Dixon, Chem. News. **69** 270. — [6]) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **23** 485.

Die Geschwindigkeitskonstanten betragen für HJ nach Bodenstein[1])

t	Bildung k_1	Zersetzung k_2
283	0,0000826	0,000000942
302	0,000273	0,00000330
356	0,00577	0,0000826
374	0,0145	0,00029
410	0,0801	0,00137
443	0,170	0,00310

Während k_1 zunimmt auf das 2060fache nimmt k_2 zu auf das 2070fache, das Gleichgewicht wird also ein wenig nach der Seite des Zerfalles hin verschoben. Bei einer Atm. Druck und 283° sind 17,8% bei 443° sind 24,4% zersetzt.

Erheblich größer ist der Temperatureinfluß z. B. bei der Zersetzung des N_2O_4. Hier sind bei 1 Atm. Druck und 27° 19,96%, bei 111° 92,67% zerfallen.

Interessant sind noch die beiden folgenden, ohne weiteres verständlichen Tabellen:

Dissoziation der Kohlensäure[2])

T. abs.	10 Atm.	1 Atm.	0,1 Atm.	0,01 Atm.
1000	$7{,}31\ 10^{-6}$	$1{,}58\ 10^{-5}$	$3{,}40\ 10^{-5}$	$7{,}31\ 10^{-5}$
1500	$1{,}88\ 10^{-2}$	$4{,}06\ 10^{-2}$	$8{,}72\ 10^{-2}$	0,188
2000	0,818	1,77	3,73	7,88
2500	7,08	15,8	30,7	53,0

Dissoziation des Wassers[3])

T. abs.	10 Atm.	1 Atm.	0,1 Atm.	0,01 Atm.
1000	$1{,}39\ 10^{-5}$	$3{,}00\ 10^{-5}$	$6{,}46\ 10^{-5}$	$1{,}39\ 10^{-4}$
1500	$1{,}03\ 10^{-2}$	$2{,}21\ 10^{-2}$	$4{,}76\ 10^{-2}$	0,103
2000	0,273	0,588	1,26	2,70
2500	1,98	3,98	8,16	16,6

Während es sich in den genannten Fällen stets nur um Dissoziationen handelte, studierte Jouniaux[4]) das Gleichgewicht der Umsetzung: $AgCl + H_2 = HCl + Ag$ und fand dasselbe

für	350°	440°	490°	580°	600°
bei	76	89	91	92	93%

und dieselben Zahlen beim Ausgang von dem System $HCl + Ag$.

Über die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung bei steigender Temperatur kann man im allgemeinen folgendes sagen. Bei höherer Temperatur ist die Wärmeaufnahme erleichtert, die Abgabe erschwert, also werden exothermische Reaktionen behindert, endothermische gefördert.

Die obengenannten Dissoziationen von Wasser und Kohlensäure verlaufen unter Wärmeaufnahme, schreiten also mit der Temperatur fort. Wasserstoffsuperoxyd dagegen bildet sich endothermisch. Der Gehalt an solchem im Gemisch von $H_2O + O_2$ wird daher mit steigender Temperatur größer (0,028% bei 1500° und 0,1 Atm., 0,24% bei 2150°, 0,7% bei 2800°).[5])

Eine mathematische Beziehung zwischen dem Gleichgewicht und der Wärmetönung wird später gegeben (Nr. 191). Hier sei nur erwähnt, daß in allen Fällen, wo die Wärmetönung gering ist, das Gleichgewicht sich nur wenig bei Änderung der Temperatur verschiebt ($HJ = H + J - 95$ cal, vgl. oben.)[6])

[1]) Bodenstein, Z. phys. Chem. **29** 295. — [2]) Nach Nernst u. v. Wartenberg. Z. phys. Chem. **56** 548. Frühere Bestimmungen von Deville, Compt. Rend. **56** 729 und Le Chatelier, Z. phys. Chem. **2** 782 sowie auch die Messungen von Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **28** 1357 geben etwas höhere Werte. — [3]) Nernst u. v. Wartenberg, Z. phys. Chem. **56** 513 früher Deville, Compt. Rend. **56** 195; Hofmann, Ber. Chem. Ges. **23** 3303. [4]) Jouniaux, Compt. Rend. **129** 883. — [5]) Nernst, Z. phys. Chem. **46** 720. — [6]) Vgl. auch Berthelot, Bull. Soc. Chim. **31** 352.

6. Kapitel.

Energie chemischer Reaktionen.

189. **Reaktionsisotherme.** Wenn bei der Reaktion $H_2 + J_2 = 2 HJ$ $a_0\ b_0\ c_0$ die Anfangskonzentrationen sind und a, b, c dieselben Größen nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes bedeuten, so hatten wir früher (Nr. 160) die Beziehung gefunden $K = \frac{c^2}{a \cdot b}$. Bringen wir ein Gas von einem Drucke p_1 auf einen andern Druck p_2, so ist die hierbei zu gewinnende Arbeit pro Grammmolekül $RT \log nat \frac{p_1}{p_2}$ (vgl. Nr. 91). Dem Drucke proportional ist die Konzentration, so daß wir auch schreiben können $RT \log nat \frac{c_1}{c_2}$.

Wenn die Reaktion von den Anfangskonzentrationen $a_0\ b_0\ c_0$ im Sinne der HJ-Bildung bis zu den Konzentrationen a, b, c verläuft, so bringen wir H_2 und J_2 von den höheren Konzentrationen $a_0\ b_0$ auf die niederen a und b. Wir gewinnen also die Arbeiten $RT \log nat \frac{a_0}{a}$ und $RT \log nat \frac{b_0}{b}$. Die Konzentration des HJ wird von c_0 auf c vergrößert. Wir haben hierfür den Betrag 2RT aufzuwenden, so daß der Gesamtgewinn an Arbeit schließlich beträgt:

$$A = RT \left(\log nat \frac{c^2}{ab} - \log nat \frac{{c_0}^2}{{a_0}^2 {b_0}^2} \right).$$

Nach dem Gesetz von Erhaltung der Energie muß der Arbeitsgewinn derselbe sein, welchen Weg wir auch zur Erreichung des Gleichgewichts einschlagen. Daraus folgt, daß auch $\log nat \frac{c^2}{a.b}$ konstant sein wird und mithin $k = \frac{c^2}{ab}$, das heißt, wir erreichen stets ein Gleichgewicht, das durch vorstehenden Ausdruck definiert ist, solange T konstant bleibt.

Wenn $a_0 = b_0 = c_0 = 1$, das heißt, gehen wir von einem Gemisch aus, das jeden der drei Stoffe in derselben Konzentration enthält, auf welche als Einheit dann a, b, c bezogen werden, so stellt $A = RT \log nat K$ die in maximo bei dem Prozeß zu gewinnende Arbeit dar, wenn die Temperatur konstant $= T$ bleibt. (Reaktionsisotherme.)

Ganz analog, wie bei diesem gasförmigen System die Gasdrucke zugrunde gelegt wurden, wird man für ein flüssiges System von den osmotischen Drucken ausgehen und zu derselben Beziehung gelangen.

190. **Reaktionsisochore.** Wenn bei einer Reaktion die Wärmemenge q frei wird und die Arbeit A geleistet wird, so ist der gesamte Energieumsatz $Q = q + A$. Wir fanden oben: $A = RT \log nat K$, und da K abhängig ist von der Temperatur: $\frac{dA}{dT} = R \log nat K + RT \frac{d \log nat K}{dT}$. Der zweite Hauptsatz gibt uns nun: $\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}$

also: $$R \log \text{nat} K + RT \frac{d \log \text{nat} K}{dT} = \frac{q}{T} + \frac{RT \log \text{nat} K}{T}$$

$$\text{oder: } q = RT^2 \frac{d \log \text{nat} K}{dT}.$$

Integrieren wir unter der Annahme, daß die Wärmetönung in dem Integrationsintervalle nahezn konstant ist, so ist

$$\log \text{nat} K_2 - \log \text{nat} K_1 = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

oder:

$$q = 1{,}992 \cdot 2{,}3026 \frac{(\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Die Gleichung erlaubt uns, die Wärmetönung einer Reaktion zu berechnen, wenn wir das Gleichgewicht bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelt haben und keine (von der Temperatur abhängige) Arbeit nach außen geleistet wird, also das Volumen konstant bleibt (Reaktionsisochore).

Lösungswärme. Die Löslichkeit ist bei einer gegebenen Temperatur konstant, also ist $k = c$ zu setzen. In welchem Maße c gemessen wird, bleibt gleich, da die Einheit sich im Ausdrucke $\log \frac{c_2}{c_1}$ heraushebt. Dann wird unter Anwendung der vorstehenden Formel z. B. für Bernsteinsäure erhalten unter Einsetzung der Wertenpaare:

$T_1 = 273^0$ (abs. Temp.) $c_1 = 2{,}88$
$T_2 = 273 + 8{,}5^0$ $c_2 = 4{,}22$
$q = 6900$ cal (direkt gefunden 6700 cal) für 1 gr.mol.

Für Silberchlorid ist:

$T_1 = 273 + 13{,}8^0$ $c_1 = 0{,}00000975$
$T_2 = 273 + 26{,}5^0$ $c_2 = 0{,}00001815$
$q = 15990$ cal (gef. 15830 cal) für 1 gr.mol.

diese Wärmetönung setzt sich zusammen aus der eigentlichen Lösungswärme und der Dissoziationswärme beim Zerfall in Ionen. Für das wenig dissoziierte $HgCl_2$ ist für

$T_1 = 273 + 10$ $c_1 = 6{,}57$
$T_2 = 273 + 50$ $c_2 = 11{,}84$

woraus $q = 358$ cal (gef. 300 cal). Es ist also anzunehmen, daß der größte Teil des Wärmebetrages von 15990 cal beim AgCl auf die Dissoziationswärme entfallen wird.

Reaktionswärme. Für den Zerfall des N_2O_4 hatten wir (Nr. 161) $k = \frac{P\,4\,(\delta - \Delta)^2}{\delta\,(2\Delta - \delta)}$.

Setzen wir $\delta = 3{,}18$
$P = \text{Konst.}$

und für $T_1 = 273 + 26{,}7^0$ $\Delta_1 = 2{,}65$[1])
$T_2 = 273 + 111{,}3^0$ $\Delta_2 = 1{,}65$

so wird $q = -12900$ cal. Auf einem andern Wege berechnete van t'Hoff[2]) aus den spezifischen Wärmen -12500 cal.

191. **Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.** Man kann die Gleichung $\log \text{nat} \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ auch benutzen, um die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zu berechnen.

Wenn $T_2 - T_1 = 10$ ist und $\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2} \cdot \frac{10}{T_1 T_2} \frac{1}{2{,}3026}$, so wird bei $T_1 = 273^0$: $\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{9}{35\,540}$.

---

1) Deville u. Troost, Compt. Rend. 64 237. — 2) van t'Hoff, Etudes de dynam. chim. p. 133.

Die K-Werte sind die Gleichgewichtskonstanten; wenn aber die Geschwindigkeit der Gegenreaktion klein ist, so sind ihre Änderungen klein, und die Gleichgewichtskonstante kann der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional gesetzt werden.

Für die Umsetzung $NaOC_2H_5 + JCH_3$ beträgt $q = 18600$ cal, und wir berechnen $\frac{K_2}{K_1} = 3{,}5$, während das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zu 3,3 gefunden wurde[1]).

Umgekehrt kann man natürlich auch aus der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur die Wärmetönung annähernd berechnen.

192. **Berthelots Principe du travail maximum.** Berthelot[2]) stellte den Grundsatz auf, daß eine Reaktion stets in dem Sinne verläuft, in dem Wärme frei wird. Endotherm verlaufende Reaktionen würden danach überhaupt unmöglich sein, und wenn tatsächlich bei manchen Umsetzungen sich negative Wärmetönungen ergeben, so führt Berthelot dies auf mangelhafte Berücksichtigung des Aggregatzustandes (vgl. Nr. 179c) zurück. Die Azetylenbildung z. B. ist endotherm, wenn man von festem Kohlenstoff ausgeht, soll aber exotherm werden[3]), wenn bei 4000^0 der Kohlenstoff als Gas in Betracht gezogen wird. Ebenso erklärt er auch die endotherme Bildung des CS_2. In anderen Fällen (NH_3, HJO_3, As_2O_5, O_3, H_2O_2, $HClO$, NO_2) nimmt er an, daß es sich bei Bildung der Stoffe nur um höchst labile Gleichgewichte handle, die von selbst wieder zerfallen. Bei O_3 und H_2O_2 trifft dies zu, bei NH_3 und NO_2 z. B. aber durchaus nicht. Außerdem sind eine Reihe von Fällen bekannt[4]), z. B. die Umsetzung von $Na_2SO_4 + SrCl_2$, die endotherm verlaufen und sich jedem derartigen Erklärungsversuche entziehen, so daß zugegeben werden muß, daß die Reaktionen nicht immer in dem Sinne einer positiven Wärmetönung verlaufen, sondern — wenn auch weit seltener — ebensogut sich unter Wärmeabsorption abspielen können.

193. **Freie Energie chemischer Reaktionen.** Jedes reaktionsfähige chemische System (z. B. Sprengstoffe) enthält gegenüber seinen Zersetzungsprodukten eine gewisse Menge chemischer Energie, die ein Maß abgibt für die Neigung zur Umlagerung. (Chemische Potentialdifferenz.)

Diese chemische Spannkraft macht eine gewisse Wärmemenge frei und leistet (durch Volumvermehrung) äußere Arbeit. Die Wärmemenge ist durchaus nicht in ihrem ganzen Betrage in Arbeit umsetzbar, sondern nur der Bruchteil $Q \frac{T_1 - T}{T_1}$ derselben, wo T_1 die Explosionstemperatur, T die Temperatur der Umgebung bezeichnet. Wenn $T = 0$, ist alle Wärme der Umsetzung arbeitsfähig.

Aus dem gegebenen System entsteht ferner bei der Umsetzung ein neues, das eine andre Wärmekapazität oder genauer eine andre innere kinetische Energie der Moleküle besitzt[5]). Ist dieselbe kleiner, so wird auch hierdurch Wärme frei und tritt zur Wärmetönung. Ist sie größer, wird also Wärme

---

[1]) Hecht u. Conrad, Z. phys. Chem. **3** 473. — [2]) Berthelot, Essai de mécanique chimique 1878. — [3]) Berthelot, Compt. Rend. **118** 1378. — [4]) Siehe besonders Rathke, Beibl. Wied. Ann. **5** 183. — [5]) Die kinetische Translationsenergie muß die gleiche sein, da die Masse konstant bleibt. Da außerdem der Temperaturkoeffizient der inneren Energie dieser nicht proportional ist, gilt das Gesagte durchaus nicht etwa für die spezifischen Wärmen.

verbraucht, so wird die Wärmetönung verringert, ja sie kann sogar nicht ausreichen und dann muß Wärme aus der Umgebung entnommen werden, die Reaktion verläuft also endothermisch.

Dieser Gewinn oder Verlust an der wahren Reaktionswärme hat aber mit der chemischen Energie des Systems und der Tendenz zur Umsetzung selbst nichts zu tun. Ehe die chemische Spannung nicht ins Spiel getreten war, findet keine Umsetzung und damit verbundene Änderung der Energie statt. Die beobachtete Wärmetönung ist also nur dann ein Maßstab der Arbeitsleistung der chemischen Energie, wenn keine Änderungen der inneren Molekularenergie eintreten. Dies ist oft annähernd der Fall, immer aber bei $T = 0$, denn hier hören die inneren Molekularbewegungen auf, und die innere Energie aller Moleküle wird gleich (vgl. Nr. 88).

Die chemische Energie ist von der Temperatur wenig abhängig, und wenn kein Teil der durch sie entwickelten Wärme in innere Molekularbewegung umgesetzt wird, so wird die beobachtete Wärmetönung auch von der Temperatur unabhängig sein[1]). Letzteres wäre dann also umgekehrt eine Bedingung dafür, daß Wärmetönung und Arbeitsleistung der chemischen Kräfte zusammenfallen.

Berthelot leitet sein Prinzip übrigens für $T = 0$ und für feste Systeme ab, wo es ohne Zweifel richtig ist. Unzulässig ist nur die Verallgemeinerung und Übertragung auf andre Zustände.

194. **Messung der freien Energie chemischer Reaktionen.** Zur Ermittlung der freien Energie chemischer Reaktionen sind im wesentlichen zwei Methoden brauchbar: (vgl. auch Nr. 195)

I. Die Reaktionsisotherme gestattet die Berechnung der bei der Umsetzung in maximo zu gewinnenden Arbeit, wenn das Gleichgewicht bei der betr. Temperatur experimentell bestimmt ist.

Für die Umsetzung: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ wird die Isotherme, wenn im Volumen v 2 gr.mol H_2O zum Bruchteil x zerfallen sind:

$$\frac{2x}{v} \cdot \frac{2x}{v}\frac{x}{v} = k\,\frac{(2-2x)}{v}\frac{(2-2x)}{v}$$

$$k = \frac{x^3}{(1-x)^2\,v}$$

Da x klein ist, kann es im Zähler neben 1 vernachlässigt werden. Setzen wir noch $v = 2 \cdot \frac{RT}{p}$. Da hier 2 gr.mol vorhanden sind, so bleibt schließlich

$$k = \frac{P x^3}{2RT} \text{ und } A = RT \log \text{nat}\, k.$$

Von Nernst und v. Wartenberg[2]) sind einige x bestimmt worden, aus denen dann die folgende Tabelle sich errechnet (für $P = 1$ Atm.):

T	x	log k	A	Q
1000°	3,00 10^{-7}	— 23,177	105900	116860
2000°	5,58 10^{-3}	— 10,660	97440	116200.

Durch lineare Extrapolierung finden wir für $T = 300°$, $A = 111820$ cal und für $T = 0$, $A = 114360$ cal.

Eine Berechnung der A für andere Temperaturen ist auch möglich nach der Gleichung $\frac{d \log \text{nat}\, k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$. Wenn wir den in Nr. 180 für Q gefundenen Ausdruck einsetzen und integrieren, so haben wir:

$$\log k = \log k_0 - 25120\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + 1{,}692 \log \frac{T}{T_0} - 0{,}000582\,(T - T_0)$$

wo wir dann einen der obigen Werte einzuführen haben für k_0 und T_0.

---

[1]) Die innere Molekularenergie ist mit der Temperatur stark veränderlich. — [2]) Nernst u. v. Wartenberg, Z. phys. Chem. 56 534.

Für $T = O$, soll $A = Q$ sein. Wir fanden (Nr. 180) $Q_0 = 114840$ cal, was mit dem Werte für A_0 auch ungefähr zusammenfällt. (Eine Korrektion wäre am letzteren noch für den geringeren Dampfdruck des Wassers bei $T = O$ anzubringen.)

Bei höheren Temperaturen ist aber A hier ersichtlich kleiner als Q. Letzteres geht außerdem, wie wir bereits sahen, durch ein Maximum.

II. Die von einer Reaktion entwickelte elektrochemische Arbeitsleistung ist ihrem gesamten Betrage nach als freie Energie anzusehen.

Die Wasserstoff—Sauerstoffkette hat bei 25° nach Messungen von Lewis[1]) die E.M.k = 1,217 Volt. Wird 1 gr.mol Wasser gebildet, so geht die Strommenge von $2 \cdot 96540$ Coulomb durch das Element hindurch und die Arbeitsleistung beträgt: $2 \cdot 96540 \cdot 1{,}217 \cdot 0{,}23866$ cal = 56060 cal, ebenso für 2 gr.mol 112120 cal. Nach Nernst[2]) wäre die E.M.k etwas höher, zu 1,23 Volt anzunehmen, wodurch letztere Zahl in 113500 cal übergehen würde.

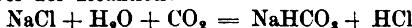
Wir fanden oben bei $T = 300°$, $A = 111820$ cal, wenn $P = 1$ Atm. Da der Wasserdampfdruck hier aber nur etwa 0,02 Atm. beträgt, erhalten wir 114100 cal in guter Übereinstimmung mit dem elektrochemisch gemessenen Wert.

Wie wichtig die Kenntnis der freien Energie einer chemischen Umsetzung für ihre Beurteilung ist, lehrt z. B. folgendes von Bodländer[3]) berechnete Beispiel:

Man hat für die einzelnen Stoffe analog wie oben für Wasser:

HCl	Bildungswärme	39100 cal	Freie	Energie	33200 cal
H_2O flüss.	„	68200 „	„	„	56500 „
CO_2 gasf.	„	96800 „	„	„	96800 „
NaCl fest	„	97500 „	„	„	95800 „
$NaHCO_3$ fest	„	239200 „	„	„	203500 „

Danach wäre also bei der Reaktion:



$$NaCl + H_2O + CO_2 = NaHCO_3 + HCl$$

die Wärmetönung $Q = -15800$ cal, d. h. die Reaktion wäre endotherm und dürfte nach dem Berthelotschen Prinzip nicht erfolgen. Die freie Energie der linken Seite beträgt aber 12400 cal mehr, als die der rechten, d. h. das System geht zwar unter Wärmeabsorption aus der Umgebung in den neuen Zustand über, kann aber dabei noch freie Energie abgeben und somit freiwillig verlaufen.

195. **Integrationskonstante der Reaktions-Isochore.** Wir sahen in der vorhergehenden Nr. 193, daß wir die Gleichgewichtskonstante für jede beliebige Temperatur berechnen können, wenn uns die Wärmetönung als Funktion der Temperatur und die Gleichgewichtskonstante für eine bestimmte Temperatur gegeben ist.

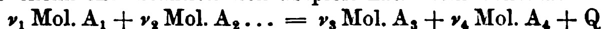
Fehlt aber die letzte Angabe, so erhalten wir nicht das bestimmte Integral der Reaktions-Isochore zwischen den Grenzen T und T_0, sondern das allgemeine Integral

$$\log \text{nat}\, K = -\frac{Q}{RT} + J$$

wo für die Konstante J zunächst keine Bestimmung gegeben ist.

Erst in letzter Zeit hat Nernst[4]) einen Weg hierzu gezeigt, der die Konstante J aus den Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Stoffe zu berechnen gestattet.

Wenn eine chemische Reaktion sich abspielt nach dem Schema:



$$\nu_1 \text{ Mol. } A_1 + \nu_2 \text{ Mol. } A_2 \ldots = \nu_3 \text{ Mol. } A_3 + \nu_4 \text{ Mol. } A_4 + Q$$

und die Molekularwärmen a_1, a_2 usw. betragen, so ist

$$\frac{dQ}{dT} = C_1 - C_2 = \nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 - \nu_3 a_3 - \nu_4 a_4 \ldots = \Sigma \nu a$$

---

[1]) Lewis, Z. phys. Chem. **55** 465. — [2]) Nernst, Z. f. El. **11** 835. — [3]) Bodländer, Z. ang. Chem. **14** 381. — [4]) Nernst, Gött. Nachr. 1907, Nr. 1.

wo alle links stehenden Glieder positiv, alle rechts stehenden negativ zu rechnen sind. Die Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur können wir darstellen in der Form: $a = \alpha + 2\beta T$ (vgl. Nr. 90)[1]), haben also

$$\frac{dQ}{dT} = \Sigma\nu\alpha + T\,\Sigma\nu\beta \text{ und } Q = Q_0 + T\,\Sigma\nu\alpha + T^2\,\Sigma\nu\beta$$

wo α und β also den einzelnen Molekülarten eigentümliche Konstante sind.

Setzen wir diesen Wert für Q in das Integral der Reaktionsisotherme ein, so wird dieses:

$$\log \text{nat}\, k = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\log \text{nat}\, T}{R}\,\Sigma\nu\alpha + \frac{T}{R}\,\Sigma\nu\beta + J$$

Die Größe Q_0 kann aus Q berechnet werden, da wir $\frac{dQ}{dT}$ als bekannt annehmen.

Steht ein fester Stoff im Gleichgewicht mit dem Dampfraum (unter dem Dampfdrucke p), so ist $k = p$, also $\log \text{nat}\, k = \log \text{nat}\, p$. Die Wärmetönung der Reaktion ist die Verdampfungswärme (ohne äußere Arbeit) $Q = \lambda - RT$, und somit wird hier:

$$\log \text{nat}\, k = \log \text{nat}\, p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{R} \log \text{nat}\, T + \frac{\beta_1 - \beta_2}{R} T + i$$

wo die Größen α_1 β_1 sich auf den Dampf, α_2 β_2 sich auf die feste Phase beziehen.

Nernst weist nun nach, daß, wenn ein System von gesättigten Dämpfen in Gegenwart der festen Stoffe reagiert, dann $J = \Sigma i$ sein muß, d. h. die Integrationskonstante J ist zu berechnen aus einzelnen Faktoren i, die für die reagierenden Stoffe ein für allemal gelten, und deren spezifischen Wärmen. Die Faktoren i sind aus den Dampfdruckkurven zu ermitteln, wenn p oder log nat p als Funktion von T gegeben ist, und aus den spezifischen Wärmen.

Zur Berechnung der i leitet Nernst einige Vereinfachungen und Regeln für die spezifischen Wärmen der Gase und der festen Körper ab:

1. Die Molekularwärme bei $T = 0$ für Gase ist um 3,5 cal größer als für dieselben Stoffe in festem Zustande.

2. Für ein n-atomiges Molekül im festen Zustande ist bei $T = 0$, $\alpha_2 = n \cdot 1{,}5$, also für Gase: $\alpha_1 = Cp_0 = 3{,}5 + n \cdot 1{,}5$. Hiermit wird dann stets $\alpha_1 - \alpha_2 = 3{,}5$ cal.

Da nun $Cp = 3{,}5 + 2\,T\,(\beta_1 - \beta_2)$ und β_2 klein gegen β_1, indem die spezifische Wärme fester Körper sich im allgemeinen nicht erheblich mit der Temperatur verändert, so wird $\beta_1 = \frac{Cp - 3{,}5}{2 \cdot T_0}$, wo Cp sich auf eine beliebige, aber bestimmte Temperatur T_0 bezieht, und schließlich:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{R \cdot 2{,}302\, T} + \frac{3{,}5}{R} \log T + \frac{(Cp - 3{,}5)}{2{,}302 \cdot 2 \cdot RT_0} T + C$$

Wenn für einen Stoff zwei Wertenpaare p und T gegeben sind, kann man hieraus λ_0 und C berechnen. Nernst findet so die folgenden chemischen Konstanten C für eine Reihe von Stoffen:

$H_2 = 2{,}2$	$Cl_2 = 3{,}0$	$SH_2 = 3{,}0$	$NH_3 = 3{,}3$	$C_6H_6 = 3{,}1$
$CH_4 = 2{,}5$	$J_2 = 4{,}0$	$SO_2 = 3{,}3$	$H_2O = 3{,}7$	$C_2H_5OH = 4{,}1$
$N_2 = 2{,}6$	$HCl = 3{,}0$	$CO_2 = 3{,}2$	$CCl_4 = 3{,}1$	$C_4H_{10}O = 3{,}3$
$O_2 = 2{,}8$	$N_2O = 3{,}3$	$CS_2 = 3{,}1$	$CHCl_3 = 3{,}2$	$C_3H_6O = 3{,}7$
$CO = 3{,}6$	$NO = (3{,}7)$			

Hat man nun ein reagierendes gasförmiges System, so wird: $\log \text{nat}\, k = \log \text{nat} \frac{p_1\, p_2}{p_3\, p_4}$

$$\text{also } \log k = -\frac{Q_0}{4{,}571 \cdot T} + (\Sigma\nu \cdot 1.75) \log T + \frac{\Sigma\nu\,(Cp - 3{,}5)}{9{,}208\, T_0} T + \Sigma\nu C.$$

Wir wollen diese Berechnungsweise auf die schon in Nr. 193 besprochene Reaktion: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ anwenden. Man hat für H_2 und O_2 bei $T = 450^0$ $Cp = 6{,}85$, für H_2O $Cp = 8{,}25$[2])

$$\text{also: } Q = Q_0 + 3{,}5\,T + \frac{3\,(6{,}85 - 3{,}5) - 2\,(8{,}25 - 3{,}5)}{2 \cdot 450} T^2$$

für $T = 273$ ist $Q = 115660$ cal, also für $T = 0$ $Q_0 = 114660$ cal.

Und ferner:

$$\log k = +\frac{114660}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T + \frac{\Sigma\nu\,(Cp - 3{,}5)}{T_0 \cdot 9{,}208} T + \Sigma\,(2 \cdot 2{,}2 + 2{,}8 - 2 \cdot 3{,}7)$$

$$= -\frac{25090}{T} + 1{,}75 \log T + 0{,}0001327\,T - 0{,}2$$

[1]) Der Koeffizient 2β ist zu späterer Vereinfachung gewählt. — [2]) Nach Messungen von Holborn, Austin u. Langen, vgl. Nr. 180.

für $T = 1000^0$ wird $\log k = -19{,}91$, während wir früher $-23{,}177$ gefunden hatten (vgl. Nr. 193). Es scheint, daß das zweite Glied der Gleichung besonders noch der Korrektionen bedürftig ist.

Prinzipiell wichtig ist aber, daß es nunmehr möglich ist, die Gleichgewichtskonstante K, damit also die Bedingungen des Gleichgewichts und die freie Energie der Reaktion für jede Temperatur zu berechnen, wenn wir kennen: die spezifische Wärme der reagierenden Stoffe bei einer beliebigen Temperatur, die Wärmetönung bei einer beliebigen andern Temperatur und die chemischen Konstanten der Stoffe, ohne daß eine Bestimmung des Gleichgewichts in einem Falle notwendig wäre.[1])

6. Abschnitt. Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

1. Kapitel.

Osmotischer Druck und Dampfdruck in Salzlösungen.

196. **Beobachtungsmaterial.** Schon bei seinen ersten Versuchen, mit Hilfe von Pflanzenzellen isotonische Lösungen aufzufinden, konstatierte de Vries[2]), daß solche durchaus nicht immer gleichen Normalgehalt aufwiesen. War derselbe für Rohrzucker $= 1{,}00$, so war er für entsprechende Lösungen von Äpfelsäure 0,94, von KNO_3 0,63, von K_2SO_4 sogar nur 0,47.

Wir hatten nun früher gesehen (Nr. 148), daß die von uns angewandte theoretische Berechnung des osmotischen Druckes einer Rohrzuckerlösung mit dem Ergebnis der Messung im besten Einklange stand. Wenn wir in gleicher Weise den osmotischen Druck einer NaCl-Lösung berechnen, die bei 12^0 im Liter 0,0019 gr.mol NaCl enthält, so finden wir $22{,}43 \cdot 0{,}0019 \cdot \frac{285}{273} \cdot 760$ mm Hg $= 33{,}45$ mm Hg, während Ponsot experimentell 58,9 mm Hg fand, also mehr im Verhältnis 1,76 : 1. Jedes NaCl-Molekül hat also denselben osmotischen Effekt wie 1,76 Rohrzuckermoleküle. Ähnliche übermäßig große osmotische Drucke werden wir stets erhalten, wenn sogenannte Elektrolyte in Lösung sind, d. h. Stoffe, welche die Elektrizität in Lösungen leiten. Es sind dies allgemein gesagt alle Säuren und Basen und besonders alle Salze. Stoffe, wie Alkohol, Rohrzucker usw. leiten in Lösungen die Elektrizität nicht, sind also keine Elektrolyte.

In Anbetracht der engen Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und der Dampfdruckerniedrigung des Wassers gehen dem anomalen osmotischen Verhalten natürlich auch anomale Dampfdruckdepressionen parallel.

Während die Depression in einer normalen Lösung, d. h. einer solchen, die 1 gr.mol im Liter enthält, bei 100^0 18,7 mm Hg betragen soll (vgl. Nr. 149), fand Tammann[3]) folgende Werte:

Phosphorsäure	14,0 mm	NaCl	25,2 mm	H_2SO_4	26,5 mm
Glykokoll	12,2 „	NaOH	22,8 „	$CaBr_2$	44,2 „

---

[1]) Eine Anzahl Beispiele berechnet Nernst, Gött. Nachr. 1906 1, und Brill, Z. phys. Chem. 57 721. — [2]) de Vries, Z. phys. Chem. 2 423 3 103 (vgl. Nr. 147). — [3]) Tammann, Wied. Ann. 24 523; vgl. auch Emden, ebd. 31 145; Walker, Z. phys. Chem. 2 602

Bei 0° soll die Depression in normaler Lösung = 0,0834 mm sein, Smits[1]) fand für eine 0,0591 normale NaCl-Lösung 0,00879 mm statt 0,00491 mm.

In alkoholischer Lösung dagegen sind alle Depressionen nahezu normal. Wenn auf 100 Mol. Alkohol ein Molekül gelöst ist, soll die Depression 1 % des Dampfdruckes betragen. Raoult[2]) fand für Thymol 1,06 %, für LiCl 1,04 %, $Ca(NO_3)_2$ 0,99 %. Hier sind die Salze aber auch fast gar nicht elektrolytisch wirksam.

Die Siedepunktserhöhung in normaler wässriger Lösung soll 0,52° betragen (Nr. 151). Für Rohrzucker wurde gefunden[3]) 0,509°, für Mannit 0,514°, für CH_3COONa dagegen 0,911°, für NaCl 0,965°.

Die Gefrierpunktsdepression in normaler wässriger Lösung soll 18,5° betragen (Nr. 152). Raoult[4]) fand folgende Werte: Rohrzucker 18,5°, Alkohol 17,3°, HCl 39,1°, KOH 35,3°, NaCl 35,1°, KNO_3 30,8°, K_2SO_4 39,0°, $CaCl_2$ 49,9°.

Stellen wir z. B. für eine normale NaCl-Lösung die obigen Werte zusammen, so haben wir:

osmotischer Druck:	58,9 mm Hg	statt 33,45	mm Hg	(1,76 : 1)
Dampfdruckerniedrigung bei 100°	25,2 „ „	„ 13,7	„ „	(1,83 : 1)
[„ „ 0°	0,00879 „ „	0,00491	„ „	(1,81 : 1)]
Siedepunktserhöhung	0,965° „ „	0,52°	„ „	(1,85 : 1)
Gefrierpunktsdepression	35,1° „ „	18,5°	„ „	(1,89 : 1)

Wir sehen, daß bei allen Beobachtungen annähernd der gleiche Anomalitätsfaktor 1,80 gefunden wird, was also darauf schließen läßt, daß ein NaCl-Molekül in der Lösung denselben Effekt ausübt wie etwa 1,8 Rohrzuckermoleküle. Dieser Faktor (von van t'Hoff[5]) zuerst in die Rechnungen als Faktor i eingeführt) ist für die verschiedenen Klassen von Elektrolyten übrigens durchaus nicht der gleiche, wie später näher erörtert wird.

197. **Versuche zur Erklärung des anomalen Verhaltens der Salzlösungen.** Als die ersten Beobachtungen über anomale osmotische Drucke, Gefrierpunkte usw. in Salzlösungen veröffentlicht wurden, waren verschiedene Forscher[6]) geneigt, dieselben einfach auf Messungsfehler zurückzuführen. Eykman[7]) und Arrhenius[8]) konnten aber sehr bald diese Vermutung durch Wiederholung der Versuche widerlegen.

Die von Arrhenius und van t'Hoff aufgestellte Hypothese, daß die Salzmoleküle in wässriger Lösung zum großen Teile in mehrere Bruchstücke — die elektrisch geladenen Ionen — zerfallen seien, die osmotisch als selbständige Individuen wirksam sind, schien zunächst dem chemischen Gefühl zu widersprechen und man suchte nach andern Erklärungen für die Anomalien.

Zuerst Rüdorff[9]) und dann besonders Traube[10]) nahmen an, daß Rohrzucker und ähnliche Stoffe im Wasser Monohydrate bilden, also für jedes eigene Molekül gerade ein Molekül Wasser binden und den osmotischen Druck in entsprechender Weise herabsetzen (vgl. Nr. 155). Die Salzmoleküle dagegen sollten zum Teil Dihydrate bilden, um so mehr, je verdünnter die Lösung, und durch Inaktivierung einer größeren Anzahl von Wassermolekülen so die größeren Erniedrigungen des Dampfdruckes usw. herbeiführen. Dieser Hydrattheorie wurden aber bald schwerwiegende Bedenken entgegengehalten. Erstens würde es sehr unwahrscheinlich sein, daß ausnahmslos alle untereinander so verschiedenen Nichtelektrolyten stets ein Molekül Wasser anlagern, alle einwertigen Säuren und Basen sowie deren Salze aber nur in konzentrierter Lösung, während hier in verdünnten Lösungen Dihydrate gebildet werden, ganz ohne Rücksicht auf die sonst so verschiedene Neigung der Salze zur Hydratierung. Zweitens ist zu bedenken, daß die relative Dampfdruckerniedrigung $\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{m + n}$ (vgl. Nr. 149) sehr wohl den (anomalen) doppelten Wert

[1]) Smits, Z. phys. Chem. **39** 385. — [2]) Raoult, Compt. Rend. **103** 1125 **107** 442. — [3]) Beckmann, Z. phys. Chem. **6** 437. — [4]) Raoult, Compt. Rend. **87** 167 **124** 885. — [5]) van t'Hoff, Arch. néert. **20**; Z. phys. Chem. **1** 481. — [6]) z. B. J. Traube, Ber. Chem. Ges. **24** 1321. — [7]) Eykman, ebd. **24** 1783. — [8]) Arrhenius, ebd. **24** 2255. — [9]) Rüdorff, Pogg. Ann. **114** 63 **116** 55 **145** 599. — [10]) Traube, Ber. Chem. Ges. **23** 2, 3582 **24** 1, 1321 **25** 2, 1242, 2989.

in verdünnten Lösungen annehmen kann, wenn die Zahl der Salzmoleküle n (der Dissoziationstheorie zufolge) verdoppelt wird und klein gegen die Zahl der Wassermoleküle m bleibt. Soll aber die Verdoppelung dadurch erklärt werden, daß m auf den halben Wert herabsinkt, so würde im Grenzfalle ein einziges im Liter Wasser gelöstes Salzmolekül 500 gr Wasser anlagern müssen. Diese und andre Gegengründe [1]) machen es unmöglich, die Hydratbildung zur Erklärung der Anomalien heranzuziehen, wenn derselben auch als Korrektion der beobachteten Werte Rechnung zu tragen ist, wie früher schon auseinandergesetzt wurde (vgl. Nr. 156).

Von Pickering[2]) wurde die scheinbare Verdoppelung des NaCl-Moleküls durch eine Reaktion mit dem Wasser (Hydrolyse) erklärt. Wenn aber $NaCl + H_2O$ sich zu $NaOH + HCl$ zersetzt, ist nicht verständlich, warum bei der Vermischung von Basis und Säure eine durch starke Wärmetönung angezeigte Salzbildung eintritt. Und dann würde die Erklärung bei allen Basen und Säuren, die auch anomale Werte zeigen, ja ohne weiteres versagen.

Neben diesen Theorien hat auch die Assoziationshypothese eine gewisse Rolle gespielt. Holland Crompton[3]) und Armstrong[4]) nehmen derselben zufolge an, daß alle Stoffe im Wasser als Doppelmoleküle gelöst, die Elektrolyte allein aber zum Teil in einfache Moleküle zerfallen sind. Diese Hypothese scheitert vor allem aber daran, daß die normale Depression des Gefrierpunktes thermodynamisch berechnet werden kann und dieser normale Wert beim Rohrzucker beobachtet wird, nicht bei Salzen in verdünnter Lösung, wie die Assoziationshypothese verlangen würde.

Gegen alle diese Theorien hat die Hypothese der elektrolytischen Dissoziation nach harten Kämpfen den Sieg davongetragen. Wenn es auch dem Gefühl der alten chemischen Schule widerspricht, daß gerade die stabilsten Verbindungen wie HCl, KOH, KCl sich in der wäßrigen Lösung in Ionen spalten, andere weniger stabile wie $AsCl_3$ usw. hingegen nicht, so muß dies doch heute als durch viele Tatsachen erwiesen angesehen werden.[5])

Wenn die Basen, Säuren und Salze, die aus zwei einwertigen Komponenten bestehen (HCl, KOH, KCl), zum Bruchteil α zerfallen sind, so wird zwischen diesem und dem van t' Hoff'schen Faktor i, wie leicht ersichtlich, die Beziehung bestehen: $i = 1 + \alpha$. Eür Elektrolyte des Typus $CaCl_2$ wird die Dissoziation erfolgen in $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl', Cl', also gelten: $i = 1 + 2\alpha$. Die Messungen des osmotischen Druckes, Dampfdruckes usw. gestatten somit aus dem Anomalitätsfaktor i den Dissoziationsgrad α direkt zu berechnen.

4. Kapitel.

Leitung des elektrischen Stromes durch Elektrolyte.

198. **Mechanismus der Stromleitung.** Daß geschmolzene Salze und auch wäßrige Salzlösungen den elektrischen Strom leiten und dabei eine Zersetzung erfahren, wurde zuerst wohl von Nicholson und Carlisle[6]) beobachtet. Davy[7]) nahm zur Erklärung dieser Erscheinung an, daß die Teile des Moleküls entgegengesetzte elektrische Ladungen tragen und durch die elektrostatische Anziehung der Elektroden auseinandergerissen werden. Berzelius baute hierauf bekanntlich seine dualistische Theorie auf, indem er die chemischen

---

[1]) Vgl. besonders Jahn, Ber. Chem. Ges. **30** 2982. — [2]) Pickering, Ref. Z. phys. Chem. **7** 378. — [3]) Holland Crompton, Chem. Soc. Journ. **71** 925; Ber. Chem. Ges. **30** 2720. — [4]) Armstrong, Chem. Soc. Journ. **53** 116. — [5]) Eingehender werden die Angriffe gegen und die Beweise für die Dissoziationstheorie behandelt in Roloff, Theorie d. elektrolyt. Dissoziation, Berlin, Springer 1902. — [6]) Nicholson und Carlisle, Nichols. Journ. of nat. phil. **4** 179 (1800). — [7]) Davy, Gilb. Ann. **7** 114 28 1, 161 (1808).

Valenzkräfte mit der elektrostatischen Anziehung der beiden Molekülhälften aufeinander identifizierte. Die Arbeit, welche der Strom bei dem Zerreißen der Moleküle zu leisten hatte, mußte dann aber sehr groß sein, sie mußte ja ein Äquivalent der bei der Molekülbildung (z. B. KCl aus K und Cl) auftretenden Wärmetönung darstellen. Daß aber bereits außerordentlich schwache Ströme eine Elektrolyse bewirken können, wurde besonders von Clausius[1]) und Helmholtz[2]) erwiesen. Auch müßte diese Zerreißungsarbeit sich in der Energiebilanz des Stromdurchganges durch Elektrolyte bemerkbar machen, und das Ohmsche Gesetz dürfte nicht mehr gültig sein. Kohlrausch[3]) fand dasselbe jedoch in vollem Maße bei exakten Messungen erfüllt.

Zur Aufklärung dieser Schwierigkeiten waren bereits früher viele Versuche gemacht[4]), von denen nur die Hypothese von Grothuß[5]) hier erwähnt werden soll.

Hiernach ordneten sich beim Einschalten des Stromes die Moleküle so an, daß ihre polaren Hälften sich abwechselten. Die Endglieder der Kette gaben ihre entsprechenden Hälften an die Elektroden ab, während die andern Hälften mit dem Nachbarmolekül reagierten und die Zersetzung durch die ganze Kette fortschritt. Nach einer darauffolgenden Drehung war der alte Zustand hergestellt, nur war die Kette um ein Glied kürzer. Die Äquivalenz der Abscheidung an beiden Polen war damit zwanglos erklärt und die Arbeitsleistung des Stromes hatte nur die Differenz der Anziehung z. B. einer + Hälfte durch seine eigene — Hälfte und die des Nachbarmoleküls zu überwinden. Folgender Einwand blieb aber bestehen, daß nämlich in sehr verdünnten Lösungen z. B. von HCl die Entfernung der HCl-Moleküle größer und damit auch die Stromarbeit beträchtlicher werden müßte, während im Gegenteil die Stromleitung verhältnismäßig besser wird. Auch wäre nicht zu verstehen, daß hier nur die HCl-Moleküle zersetzt werden, nicht aber die weit zahlreicher vorhandenen Wassermoleküle, welche an der Kettenbildung teilnehmen müssen.

Clausius[6]) sprach zuerst den Gedanken aus, daß die Moleküle freiwillig, auch ohne Potentialdifferenz an den Elektroden, in Ionen zerfallen und daß diese wenigstens für kurze Zeitintervalle völlig frei sind, daß also ein kinetisches Zersetzungs-Gleichgewicht besteht. Bei der Elektrolyse würden dann stets an den Elektroden freie Ionen vorhanden sein, die abgeschieden werden können ohne besondere Zerreißungsarbeit.

Hittorf[7]) war bei seinen zahlreichen Arbeiten über die Überführungserscheinungen (vgl. Nr. 202) ebenfalls zu dem Schluß gekommen, daß die beiden Ionen eines Moleküls unabhängig voneinander wandern und daher frei sein müssen. Er wies auch zuerst nach, daß diese Dissoziation mit den chemischen Verwandtschaftskräften nichts zu tun hat, indem gerade die Salze der stärksten Basen und Säuren KCl, NO, NO_3 usw. den Strom besser leiten, als diejenigen der schwächeren ($HgCl_2$ usw.). Magnus[8]) hatte im Banne der alten Anschauungen behauptet, daß in Lösungen von KJ neben KCl nur das erstere den Strom leite, da es leichter zersetzbar sei (Bildungswärme 80100 gegen 104300 cal). Hittorf[9]) erbrachte aber den Nachweis, daß beide an der Stromleitung fast gleichmäßig teilnehmen, so daß also von einer Zerreißung durch den Strom keine Rede sein kann, die Ionen sich vielmehr freiwillig auch ohne Einfluß des Stromes bilden.

[1]) Clausius, Pogg. Ann. **101** 338. — [2]) Helmholtz, Wied. Ann. **11** 737. — [3]) Kohlrausch, Gött. Nachr. **1869**. — [4]) Vgl. z. B. Roloff, Theorie der elektrol. Dissoziation, Berlin 1902. — [5]) Grothuß, Ann. Chim. Phys. **58 64 63** 20. — [6]) Clausius, Pogg. **101** 338 (1857). Williamson hatte eine ähnliche Annahme übrigens schon früher zur Erklärung chemische Vorgänge gemacht. Lieb. Ann. **77** 37 1851. — [7]) Hittorf, Pogg. Ann. **89—106** (1853—59). — [8]) Magnus, Pogg. Ann. **102** 1. — [9]) Hittorf, Pogg. Ane. **103** 1.

Eine weitere Bestätigung brachte auch die Beobachtung von Kohlrausch[1]), daß die Leitfähigkeit sich additiv zusammensetzt aus den Ionen eigentümlichen Faktoren, ganz unabhängig davon, mit welchem Anion ein Kation im Molekül vereinigt war. Da also das Anion keinerlei Einfluß auf die Stromleitung durch das Kation besitzt und umgekehrt, müssen sie in der Lösung voneinander getrennt und nicht durch irgendwelche — von Fall zu Fall verschiedene — Kräfte verbunden sein, die erst der elektrische Strom aufheben würde.

199. **Leitfähigkeit der Elektrolyte.** Der galvanische Widerstand einer Salzlösung wird gemessen nach der bekannten Brückenmethode von Wheatstone unter Anwendung von Wechselstrom und des Telephons als Nullinstrument nach dem Vorschlage von Kohlrausch[2]).

Als Einheit der Leitfähigkeit wurde von Kohlrausch die Leitfähigkeit einer Lösung angenommen, die in einem würfelförmigen Gefäß von 1 cm² seitlicher Elektrodenfläche und 1 cm Länge gerade 1 Ohm Widerstand besitzt.

Dies ist für die am besten leitenden Elektrolyte (Schwefelsäure von 30%) annähernd der Fall. Für Quecksilber bei 0° wäre die Leitfähigkeit $\varkappa = 10630$, da der Widerstand eines solchen Würfels $1/10630\,\Omega$ betragen würde.

Abgesehen von geschmolzenen Salzen (und Metallen) leiten reine Flüssigkeiten durchweg sehr wenig.[3]) Für reines Wasser[4]) ist z. B. $K = 0{,}000\,000\,04$, für reinen Ammoniak[5]) $\varkappa = 0{,}000\,000\,14$.

Das Leitvermögen der Salzlösungen ist ihrem Salzgehalte annähernd proportional, z. B. für 0,01 norm. KCl-Lösung $\varkappa = 0{,}001\,22$, für 0,0001 norm. KCl $\varkappa = 0{,}000\,012\,9$.

Streng gilt die Proportionalität allerdings nicht. Die Leitfähigkeit wird verhältnismäßig um so besser, je verdünnter die Lösung ist. Um dies deutlicher hervortreten zu lassen, wurde der Begriff der molekularen Leitfähigkeit eingeführt.[6]) Man versteht hierunter die Leitfähigkeit, die eine normale Lösung besitzen würde, wenn die Leitfähigkeit des Salzes bei normaler Konzentration verhältnismäßig ebensogut wäre, wie in einer Lösung vom Normalgehalte m, so daß also: $\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$ ist.

Man hat z. B. für KCl[7]) bei 18°

m = 1	$\Lambda_m = 0{,}0983$	m = 0,001	$\Lambda_m = 0{,}1273$
m = 0,1	$\Lambda_m = 0{,}1120$	m = 0,0001	$\Lambda_m = 0{,}1290$
m = 0,01	$\Lambda_m = 0{,}1224$		

In andern Fällen tritt der Anstieg noch weit stärker hervor, z. B. für Essigsäure[8]) bei 18°

m = 10	$\Lambda_m = 0{,}000049$	m = 0,01	$\Lambda_m = 0{,}0148$
m = 1	$\Lambda_m = 0{,}00132$	m = 0,001	$\Lambda_m = 0{,}0410$
m = 0,1	$\Lambda_m = 0{,}00460$	m = 0,0001	$\Lambda_m = 0{,}1070$

Die wirklichen Leitfähigkeiten sind aber

m = 10	$\varkappa = 0{,}00049$
m = 1	$\varkappa = 0{,}00132$
m = 0,1	$\varkappa = 0{,}00046$

so daß K etwa bei m = 2 ein Maximum (zirka 0,0016) erreicht).

[1]) Kohlrausch, Gött. Nachr. **1876** 218. Wied. Ann. **6** 167. — [2]) Kohlrausch, Wied. Ann. **40** 225. — Über Einzelheiten der Ausführung vgl. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. Kohlrausch u. Maltby, Abh. d. Phys. T. Reichsanst. **3** 190. — [3]) Kohlrausch, Pogg. Ann. **159** 270. — [4]) Kohlrausch u. Heydweiker, Wied. Ann. **53** 209. — [5]) Frenzel, Z. f. El. **6** 477. — [6]) Kohlrausch und Grotrian, Gött. Nachr. **1874** 418. — [7]) Kohlrausch u. Maltby, Berl. Ak. Ber. **1899** 665. — [8]) Kohlrausch, Pogg. Ann. **159** 233.

Kohlrausch[1]) stellte eine empirische Formel auf, welche das molekulare Leitvermögen für Salze (d. h. starke Elektrolyte) als Funktion des Normalgehaltes m wiedergibt. Hiernach ist: $\Lambda_m = \Lambda_0 - P\sqrt[3]{m}$, wo Λ_0 den Grenzwert für unendliche Verdünnung, P eine dem Salz eigentümliche Konstante bedeutet.

Später gab Kohlrausch[2]) noch andere Formeln an, die ihre Gültigkeit bis zu höheren Konzentrationen bewahren.

Die Bedeutung dieser Formeln liegt vor allem darin, daß sie die wichtige Größe Λ_0 aus Messungen an Lösungen von endlicher Konzentration zu berechnen gestatten.[3])

200. **Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.** Wie bereits in Nr. 197 erwähnt wurde, fand Kohlrausch[4]), daß die molekulare Leitfähigkeit eines jeden Salzes (auf Grund der Überführungszahl, vgl. Nr. 202) in zwei Faktoren zerlegt werden kann, die für dasselbe Ion bei gleicher Verdünnung und Temperatur stets denselben Wert besitzen.

So sind z. B. diese Faktoren für

m	K·	Cl′	KCl ber.	KCl beob.
0,1	0,0558	0,0565	0,1123	0,1120
0,01	0,0613	0,0620	0,1233	0,1224
0,001	0,0637	0,0644	0,1281	0,1273
0,001	0,0647	0,0653	0,1300	0,1290

für Na ist bei m = 0,01 der Faktor = 0,0405. Wir haben dann für NaCl $\Lambda = 0{,}1025$ (gefunden 0,1028).

Die Faktoren sind abhängig von der Konzentration. Nach der in Nr. 198 gegebenen Formel können auch die Faktoren für unendlich verdünnte Lösungen extrapoliert und somit dann die Λ_0 für jedes beliebige Salz berechnet werden.

Kohlrausch[5]) gibt für unendliche Verdünnung bei 18° folgende Faktoren:

Cs	0,0680	Ag	0,0543	NO_3	0,0617	$\frac{1}{2}$ Cd	0,046
Rb	0,0675	Tl	0,0660	$\frac{1}{2}$ Ba	0,055	$\frac{1}{2}$ Zn	0,046
K	0,0646	H	0,315	$\frac{1}{2}$ Sr	0,051	$\frac{1}{2}$ Pb	0,061
Na	0,0435	J	0,0665	$\frac{1}{2}$ Ca	0,051	$\frac{1}{2}$ Cu	0,046
Li	0,0334	Cl	0,0655	$\frac{1}{2}$ Mg	0,045	$\frac{1}{2}$ SO_4	0,068

Wir berechnen daraus z. B. folgende Werte im Vergleich mit den durch Extrapolierung aus den Messungen gefundenen Λ_0 für

KCl = 0,1301 (beob. 0,1300)
$NaNO_3$ = 0,1052 („ 0,1053)
$AgNO_3$ = 0,1160 („ 0,1158)

Diese Möglichkeit, die molekulare Leitfähigkeit eines beliebigen Salzes namentlich für verdünnte Lösungen vorauszuberechnen, kann dazu dienen, die Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze aus der Leitfähigkeit ihrer gesättigten Lösungen zu bestimmen.[6])

---

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26** 161, **50** 385. — [2]) Kohlrausch u. Maltby, Wiss. Abh. d. Phys.-T. Reichsanst. **3** 218; Kohlrausch, Berl. Ak. Ber. **44** 1002. — [3]) Kohlrausch, Z. f. El. **13** 333; Gibson, ebd. 327. — [4]) Kohlrausch, Gött. Nachr. **1876** 213, **1877** 181, Wied. Ann. **6** 172. — [5]) Kohlrausch, Z. f. El. **13** 333. — [6]) Vgl. besonders Kohlrausch u. Rose, Z. phys. Chem. **12** 234; Hollemann, ebd. **12** 125; Kohlrausch, ebd. **44** 197, **50** 355; Böttger, ebd. **46** 521, **56** 83; Kohlrausch u. Dolezalek, Berl. Ak. Ber. **41** 1018.

Ist z. B. für die an AgCl gesättigte Lösung[1]) $\varkappa = 0{,}00000124$ und die $\Lambda_0 = 0{,}0543 + 0{,}0655 = 0{,}1198$, so ergibt sich nach der Beziehung $\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$ m = 0,0000104 als Normalgehalt der Lösung oder Löslichkeit des Salzes.

Dieses Verfahren gestattet noch Löslichkeiten zu bestimmen, für welche die analytischen Methoden längst nicht mehr ausreichen.[2])

201. **Abhängigkeit des Leitvermögens von äußeren Einflüssen.** Die Tatsache, daß das Leitvermögen der Salze in verdünnten Lösungen verhältnismäßig besser wird, erklärte Arrhenius[3]) zuerst durch den mit der Verdünnung fortschreitenden Zerfall der Moleküle in Ionen.

Außer der Menge der am Elektrizitätstransport teilnehmenden Ionen kommt aber noch die Leichtigkeit sehr in Frage, mit der sie sich in der Lösung bewegen können, d. h. die Reibung in derselben.

Diese Reibung hängt ab einmal von der Natur der Ionen selbst. Wir sahen früher (vgl. Nr. 133), daß die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht war. Für die Halogene z. B. trifft diese Regel auch zu, solange sie im Molekularzustand sich befinden, wie folgende Tabelle zeigt[4]):

		Diff.-Konst.	$\sqrt{\text{Mol. gew.}}$	$D\sqrt{M}$
in H_2O	Cl_2	1,22	8,4	10,2
	Br_2	0,8	12,6	10,1
in C_6H_6	Br_2	1,75	12,6	22,1
	J_2	1,41	16,0	22,6

Das Leitvermögen der drei Ionen Cl′, Br′, J′ ist aber für verdünnte Lösungen nahezu gleich (0,0655 : 0,0670 : 0,0665), was Euler[5]) daraus erklärt, daß Anlagerung von Wasser an dieselben die Unterschiede nahezu ausgleicht.

Die Tabelle der Leitfähigkeitsfaktoren in Nr. 199 zeigt, daß überhaupt alle Ionen annähernd gleichmäßig gut leiten, d. h. gleich schnell wandern. Nur das H-Ion tritt hervor, und ebenso ist dies für das OH-Ion der Fall ($\varkappa$ ungefähr = 0,170). Es scheint, daß diese beiden Ionen allein kein Wasser anlagern, zumal ihre Sonderstellung in andern Lösungsmitteln verschwindet, wie folgende Zahlen erweisen.[6])

Ionen	Wasser	Alkohol	Ionen	Wasser	Alkohol
K	0,0646	0,0461	Cl	0,0655	0,0495
Na	0,0435	0,0373	J	0,0665	0,0524
H	0,315	0,0855	OH	0,170	0,032

In zweiter Linie wird die Reibung beeinflußt durch die Fluidität des Lösungsmittels. Beim Vergleich von zwei verschiedenen Lösungsmitteln tritt freilich der Umstand hinzu, daß die Dissoziation der Salze in demselben durchaus nicht die gleiche ist. So ist die Fluidität des Methylalkohols 1,6 mal größer als die des Wassers, und doch leiten, infolge der geringeren Dissoziation, die Salze hier in entsprechenden Lösungen etwa im Verhältnis 1 : 1,4 mal schlechter. Für unendlich verdünnte Lösungen freilich, wo die Dissoziation in allen Lösungsmitteln vollständig ist, konnte Proportionalität zwischen Fluidität und Leitvermögen konstatiert werden.[7])

In wässerigen Lösungen nimmt die Fluidität mit steigender Temperatur zu, und zwar etwa um das 6fache von 0° bis 100°. Daß die Leitfähigkeit z. B. für LiCl dabei nur etwa auf den 5fachen Betrag ansteigt, ist in der Abnahme der Dissoziation mit steigender Temperatur begründet[8]) (vgl. Nr. 210). Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens

[1]) Hier muß schon die Leitfähigkeit des Wassers selbst vom beobachteten Wert in Abzug gebracht werden. — [2]) Das Leitvermögen des Wassers fanden wir (Nr. 199) zu 0,00000004. Da OH etwa den Faktor 0,175 hat, wird der Gehalt des Wassers an Ionen $= \frac{0{,}00000004}{0{,}315 + 0{,}175} = 0{,}000\,000\,08$. Bei 25° steigt dieser Wert auf 0,000 000 107. — [3]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **1** 631. — [4]) Hüfner, Wied. Ann. **60** 134. — [5]) Euler, Z. phys. Chem. **25** 536, Wied. Ann. **63** 273. — [6]) Nach Carrara, Gazz. chim. **26** 1, 119. — [7]) Walden, Z. phys. Chem. **55** 207; Franklin u. Kraus, Journ. Am. Chem. Soc. **23** 277, **27** 141. — [8]) Hosking, Phil. Mag. (6) **7** 469; Lyle u. Hosking, ebd. (6) **3** 487; Kohlrausch, Berl. Ak. Ber. **26** 572.

beträgt hier für Salze und Basen durchschnittlich 2,5% und nimmt für konzentrierte Lösungen (0,5 normal) bis etwa 2% ab.[1]) Für Säuren ist derselbe etwas kleiner (1,6—1,5%). Der Temperaturkoeffizient des reinen Wassers ist ebenfalls 2,5%.

Nehmen wir an, daß für eine Salzlösung die Leitfähigkeit für jedes Grad Temperaturerniedrigung um 2,5% des bei 0° gefundenen Wertes abnimmt, so ergibt sich, daß sie bei etwa —40° verschwindend klein werden muß. Bei dieser Temperatur wird auch die Zähigkeit des (unterkühlten) Wassers außerordentlich groß, wie Kohlrausch[2]) hervorhob. Beobachtungen von Kunz[3]) und Hechler[4]) lassen diese Schlußfolgerung allerdings noch zweifelhaft erscheinen.

Auch der äußere Druck erhöht die Fluidität des Wassers und somit die Leitfähigkeit der Lösungen. So erreicht das Leitvermögen einer 0,1 norm. NaCl-Lösung unter 2600 Atm. Druck den 1,2 fachen Betrag des gewöhnlichen.[5])

Zusätze zum Lösungsmittel, welche die Dissoziation des Elektrolyten nicht beeinflussen, vermindern die Leitfähigkeit fast stets im gleichen Maße wie die Fluidität des Lösungsmittels.[6])

202. **Überführung der Ionen.** Daß bei der elektrolytischen Zersetzung einer Kupfersulfatlösung diese an der Seite der Kathode entfärbt wird, konstatierte bereits Gmelin[7]). Eine genaue experimentelle und theoretische Erforschung dieser Überführungserscheinungen verdanken wir besonders Hittorf.[8])

Wenn ein galvanischer Strom durch ein Rohr geleitet wird, das in der Mitte eine halbdurchlässige Zwischenwand besitzt und auf jeder Seite derselben 2 gr.mol HCl in wässeriger Lösung enthält, so geschieht der Elektrizitätstransport in der Weise, daß die H·-Ionen mit dem Strome, die Cl′-Ionen gegen denselben wandern[9]) und an der Kathode bezw. Anode entladen werden unter gleichzeitiger Verwandlung in H_2- und Cl_2-Moleküle, die als Gase entweichen.

Nehmen wir an, daß 96540 Amp.-Sekd. hindurchgehen so sind zum Transport derselben 1 gr.mol Ionen erforderlich. Wandern nun die Kationen (H·) fünfmal so schnell wie die Anionen (Cl′), so passieren in derselben Zeit fünfmal mehr H·-Ionen die Scheidewand als Cl′-Ionen, d. h. es gehen $^5/_6$ gr.mol H·-Ionen und $^1/_6$ gr.mol Cl′-Ionen hindurch. An den Elektroden werden abgeschieden je 1 gr.-mol beider Ionenarten. Wir haben dann, wenn wir den Strom unterbrechen und die Scheidewand undurchlässig machen, folgende Aufstellung der Konzentrationen in beiden Gefäßhälften:

	Kathodenseite	Anodenseite
anfangs . . .	2H· + 2Cl′	2H· + 2Cl′
abgeschieden .	1H·	1Cl′
zugewandert . .	$^5/_6$H·	$^1/_6$Cl′
fortgewandert .	$^1/_6$Cl′	$^5/_6$H·
Rest	$1^5/_6$H· + $1^5/_6$Cl′	$1^1/_6$H· + $1^1/_6$Cl′
Verlust . . .	$^1/_6$ gr.mol HCl	$^5/_6$ gr.mol HCl.

Das Verhältnis der beiderseitigen Konzentrationsverluste gibt uns also direkt das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen (u für das Kation, v für das Anion)
$$\frac{\text{Verlust an Kathode}}{\text{Verlust an Anode}} = \frac{v}{u}$$

Als Überführungszahl des Anions bezeichnen wir nach Hittorf die Größe $n = \frac{v}{n+v}$, während $\frac{u}{u+v} = 1-n$ die Überführungszahl des Kations darstellt.

[1]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **4** 96; Kohlrausch, Berl. Ak. Ber. **1901** 1026. — [2]) Kohlrausch, Proc. R. Soc. **71** 838. — [3]) Kunz, Compt. Rend. **135** 788, Z. phys. Chem. **42** 591. — [4]) Hechler, Drud. Ann. **15** 157. — [5]) Außer älteren Arbeiten vgl. Tammann, Wied. Ann. **69** 767; Tammann u. Bogojawlensky, Z. phys. Chem. **27** 457. — [6]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **9** 487; Strindberg, ebd. **14** 161; Holland, ebd. **50** 261; Kawalki, Wied. Ann. **52** 166. — [7]) Gmelin, Pogg. Ann. **44** 80 (1838). — [8]) Hittorf, Pogg. Ann. **89** 177, **98** 1, **103** 1, **106** 337 (1853—59). — [9]) Als Stromrichtung ist in alter Weise das Fortschreiten der positiven Elektrizität angenommen. In Metallen wäre es richtiger, die Wanderung der negativen Elektronen zu betrachten.

Ein Versuch von Hittorf ergab z. B. folgendes: Die $CuSO_4$-Lösung enthielt anfangs beiderseits 5,726 gr $CuSO_4$ = 2,280 gr Cu. Nach dem Versuch waren auf der Kathode abgeschieden 0,296 gr Cu, an der Anode eine äquivalente (aber nicht experimentell gemessene) Menge Sauerstoff.[1]) Die Kathodenseite enthielt dann 5,190 gr $CuSO_4$ = 2,069 gr Cu. Der Konzentrationsverlust an der Kathode entsprach sonach 0,211 gr Cu. Da im ganzen 0,296 gr Cu ausgeschieden waren, mußte der Verlust an der Anodenseite 0,296 — 0,211 = 0,085 gr Cu betragen.

Die obige Gleichung gibt uns dann:

$$\frac{v}{u} = \frac{0{,}211}{0{,}085} \text{ und } n = \frac{v}{u+v} = 0{,}714 \text{ oder } 1 - n = \frac{u}{n+v} = 0{,}286$$

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen Cu·· und SO_4'' stehen also im Verhältnis $\frac{0{,}211}{0{,}085} = \frac{0{,}714}{0{,}286}$ zueinander.

Das Verhältnis u : v ist mit der Konzentration der Lösung veränderlich. So ist z. B. in

1	norm. $CuSO_4$		n = 0,720
0,1	„	„	0,643
0,01	„	„	0,620

Dies ist auch verständlich, da in größerer Verdünnung der Einfluß der Ionenreibung in der Lösung sich verwischen muß. Dasselbe findet statt, wenn die Temperatur zunimmt. Mit steigender Temperatur gleichen sich die Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten ebenfalls aus, und alle Überführungsverhältnisse nähern sich daher dem Werte 0,5 an. So ist z. B. für

0,01 norm. HCl	bei 15° n = 0,183	bei 75° n = 0,240
$CuSO_4$	= 0,683	= 0,622

Beträgt nun für norm. $CuSO_4$-Lösung $\varkappa = 0{,}0402$, so wissen wir jetzt, daß dies Leitvermögen sich im Verhältnis $\frac{n}{1-n} = \frac{0{,}720}{0{,}280}$ auf beide Ionen verteilt, daß also die Ionenfaktoren von Kohlrausch (vgl. Nr. 200) hier werden. Cu=0,0113 SO_4=0,0283.[2])

Auch in andern Lösungsmitteln als Wasser sind die Überführungszahlen verschiedentlich bestimmt worden. Sie sind hier denen in wässeriger Lösung meist nahezu gleich.[3])

Da die Ionen Wassermoleküle anlagern (vgl. Nr. 54), so ist mit ihrer Wanderung ein Transport von Wasser verbunden (Kataphorese), d. h. also der Strom führt Wasser durch halbdurchlässige Scheidewände hindurch.[4])

203. **Absolute Geschwindigkeit der Ionen.** Die Überführungszahl hatte uns nur das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten gegeben, nicht aber diese selbst. Auch die hiernach berechneten Anteile der Ionen an der Leitfähigkeit (u und v) sind den wahren Geschwindigkeiten U und V zwar proportional, stellen diese aber keineswegs selbst dar.

Eine Berechnung von U und V selbst ist in folgender Weise möglich[5]):

Denken wir uns einen Würfel von der Kantenlänge 1 cm, wo zwei gegenüberliegende Seitenflächen Elektroden sein sollen. In dem Würfel sei eine wässerige Lösung mit 0,001 gr.mol eines binären Elektrolyten (z. B. KCl) enthalten.[6]) Die Ionen sollen sämtlich in einer den Elektroden parallelen Zwischenschicht versammelt sein, deren Abstände von den Elektroden im Verhältnis v : u stehen. (Diese in Wirklichkeit natürlich unzutreffende Vor-

[1]) Das Anion SO_4'' wird selbst nicht abgeschieden, sondern verdrängt gewissermaßen den O des Wassers, der in Freiheit gesetzt wird. Diese Darstellung des Vorganges ist (wie wir später sehen werden) freilich nicht ganz streng richtig, doch mag sie hier einstweilen als Erklärung dienen. — [2]) Neuere Best. d. Überführungszahlen siehe bes. Noyes, Z. phys. Chem. **36** 63; Jahn, ebd. **37** 707, **58** 641; Steele u. Denison, ebd. **40** 751; Kohlrausch, Z. f. El. 13 333. — [3]) z. B. Cattaneo, Acc. Rend. (5) **5** 207. — [4]) Wiedemann u. Quincke, Pogg. Ann. **87** 331; Kruse, Wied. Ann. **54** 385; Buchböck, Z. phys. Chem. **55** 563; Smoluchowski, Phys. Z. **6** 529. — [5]) Zuerst von Kohlrausch, Wied. Ann. **6** 160, **62** 209; Lodge, Brit. Ass. Rep. **1886** 389, Z. phys. Chem. **11** 220. — [6]) Die Lösung wäre also normal.

aussetzung soll nur zur Vereinfachung des Vorganges dienen. Unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung im Würfel erhielte man dasselbe Resultat.)

Schicken wir nun einen Strom mit 1 Volt Spannung hindurch, so wandern die Ionen von der Zwischenschicht nach den Elektroden. Da sie mit der Geschwindigkeit U und V cm/sec nach entgegengesetzten Seiten wandern, beträgt die gesamte Geschwindigkeit der elektrischen Verschiebung (U + V) cm/sec. Eie Strecke von 1 cm (der Abstand der Elektroden) wird also in $\frac{1}{U+V}$ sec zurückgelegt. Dann werden dort alle Ionen, d. h. 0,001 gr.mol abgeschieden.

Ein Strom, der durch Bewegung von 1 Coulomb in 1 Sekunde zustande kommt (1 Ampère), scheidet in 1 sec 0,001118 mg Silber oder eine äquivalente Menge eines anderen Ions, d. h. $^1/_{96540}$ gr.atom ab. Um also ein gr.mol Ionen abzuscheiden, müssen 96540 Coulomb oder Ampèresekunden hindurchgehen. Wir haben 0,001 gr.mol Ionen in $\frac{1}{U+V}$ sec abgeschieden, unsere Stromstärke war also $0{,}001 \cdot 96540\,(U+V)\,\frac{\text{Coulomb}}{\text{sec}}$ oder Ampère.

Wir haben nun noch einen zweiten Weg zur Berechnung der Stromstärke. Das Ohmsche Gesetz gibt uns die Beziehung: Stromstärke = Spannung : Widerstand. Die Spannung war nach Voraussetzung 1 Volt, der Widerstand ist der reziproke Wert der Leitfähigkeit $\varkappa = (u + v)$, wo u und v die früher angegebenen Leitfähigkeitsfaktoren für Kation und Anion sind, also wird die Stromstärke hier $= 1(u + v)$.

Durch Gleichsetzen der beiden Werte ist $0{,}001 \cdot 96540\,(U + V) = 1\,(u + v)$.

Die letzte Gleichung kann offenbar zerlegt werden in:

$$U = \frac{u}{96{,}54} \quad V = \frac{v}{96{,}54}$$

Setzen wir für norm. KCl-Lösung (vgl. Anm. 7, S. 197) $u = 0{,}0477$ $v = 0{,}0505$, so wird:

$$U = 0{,}000494\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad V = 0{,}000523\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

Dies sind die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, wenn die treibende (elektromotorische) Kraft unter den gegebenen räumlichen Verhältnissen 1 Volt beträgt. Die Wanderungsgeschwindigkeit wächst, wie aus der Gleichung sofort hervorgeht, der treibenden Kraft proportional.

Es ist zuerst Lodge[1]), dann anderen gelungen, Versuchsanordnungen aufzufinden, welche eine direkte Demonstration der Einwanderung farbiger Ionen in ungefärbte Lösungen sowie Messung der Geschwindigkeit gestatten. Die dabei erhaltenen Resultate stimmen sehr gut mit der Rechnung überein. Natürlich kann dies Verfahren dann auch zur Ermittlung der Überführungszahlen dienen.

Die Berechnung des zur Ionenbewegung erforderlichen Kraftaufwandes ergibt ebenso enorme Beträge, wie wir bei der Diffusion fanden (vgl. hierzu Nr. 135).

Stöchiometrische Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und chemischer Natur der Ionen sind verschiedentlich aufgestellt worden. Im allgemeinen hat sich nur ergeben, daß bei den elementaren Ionen auch hier das periodische System hervortritt und daß zusammengesetzte Ionen um so langsamer wandern, je komplizierter ihr Aufbau ist.[2])

3. Kapitel.

Eigenschaften der Ionen.

204. **Additive Eigenschaften der Salzlösungen.** Wenn die Ionen völlig frei in der Lösung bestehen, so müssen sie deren Eigenschaften ganz unabhängig voneinander in der ihnen stets charakteristischen Weise beeinflussen, d. h. die Eigenschaften der Lösung sind die Summe derjenigen ihrer Ionen.

---

[1]) Lodge, Z. phys. Chem. **11** 220; Nernst, Z. f. El. **3** 308; Abegg u. Steele, ebd. **7** 618. 1011; Orme Masson, Z. phys. Chem. **29** 501; Steele, ebd. **40** 689; Abegg u. Gauss, ebd. **40** 737; Noyes u. Blanchard, ebd. **36** 1. — [2]) Bredig, Z. phys. Chem. **13** 242.

Die Dichte einer Salzlösung kann man nach einem von Valson[1]) empirisch gefundenen Gesetz der Moduln berechnen. Für normale Lösungen betragen dieselben z. B. bei 15°

NH_4 0,0157	$\frac{1}{2}$ Mg 0,0367	Cl 0,000
Na 0,0395	NO_3 0,0163	Br 0,0373
$\frac{1}{2}$ Cu 0,0594	$\frac{1}{2}$ SO_4 0,0206	

Wir finden so für

NH_4Cl $d = 1 + 0{,}0157 + 0{,}000 = 1{,}0157$ (gef. 1,0166)
NaBr $d = 1 + 0{,}0395 + 0{,}0373 = 1{,}0768$ („ 1,0772)
$\frac{1}{2}$ $Cu(NO_3)_2$ $d = 1 + 0{,}0594 + 0{,}0163 = 1{,}0757$ („ 1,0748)

Für Lösungen anderer Konzentrationen ist die Rechnung etwas anderes zu führen[2]), gibt aber ebenfalls mit der Beobachtung gut stimmende Resultate.

Die Oberflächenspannung ist von den Kationen fast unabhängig. Die Natur des Anions bedingt den Zuschlag gewisser Faktoren zur Konstanten des Wassers[3]), z. B. 0,049 für alle Chloride in 0,25 normaler Lösung. Es wäre dann $\gamma = 7{,}557 + 0{,}049 = 7{,}606$ (gefunden LiCl 7,612, NaCl 7,610, KCl 7,608, $\frac{1}{2}$ $MgCl_2$ 7,609). Für Sulfate ist in 0,25 norm. Lösung $\gamma = 7{,}557 + 0{,}080 = 7{,}637$ (K_2SO_4 7,636, Na_2SO_4 7,644, $MgSO_4$ 7,645) usw.

Ganz analog ist zu berechnen die innere Reibung[4]), das Lichtbrechungsvermögen[5]) usw. der Salzlösungen.

Besonders hervortretend ist die Additivität der Lichtabsorption, d. h. der Färbung der Salzlösungen. Die blaue Farbe der $CuSO_4$-Lösungen ist eine Eigenschaft der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, sie tritt daher überall hervor, wo solche vorhanden sind, in Lösungen des Kupfernitrates, Acetates usw. Das $CuCl_2$ ist nur in geringem Maße in Ionen zerfallen, deshalb überwiegt in konzentrierten Lösungen die gelbe Farbe des $CuCl_2$-Moleküls, so daß die wässerige Lösung grün wird. Im Urethan ist das Salz überhaupt nicht dissoziiert, die Farbe der Lösung ist daher rein gelb.[6]) Wird die wässerige Lösung aber verdünnt, so schreitet die Dissoziation fort und der Farbton nähert sich dem Blau der $CuSO_4$-Lösung stetig an.

Genauer, gewissermaßen quantitativ, können diese Verhältnisse durch Photographieren der Absorptionsspektra nachgeprüft werden. So fand Ostwald[7]) die letzteren identisch in äquivalenten Lösungen sämtlicher Permanganate, Rosolate usw. Soret[8]) beobachtete einen Absorptionsstreifen im Ultraviolett bei allen Lösungen, die NO_3'-Ionen enthielten, während derselbe in den nichtdissoziierten Estern der Salpetersäure fehlte.

Außer den physikalischen sind auch die chemischen Eigenschaften einer Salzlösung die Summe derjenigen ihrer Ionen. Alle Lösungen, welche Cl-Ionen enthalten, geben mit $AgNO_3$ den weißen AgCl-Niederschlag, während derselbe bei nicht dissoziierten Verbindungen fehlt (CH_3Cl, C_6H_5Cl, PCl_3 usw.). Diese Fällbarkeit ist also eine Eigenschaft des Chlorions. Dasselbe gilt für die Fällung des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions durch H_2SO_4, des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions durch Chromsäure usw.

205. Elektrische Ladung der Ionen. Daß die freien Ionen elektrostatische Ladungen tragen, ist aus folgenden Gründen experimentell sicher zu erweisen.

1. Die Ionen werden beim Einschalten des Stromes von den Elektroden angezogen und wandern unter diesem Einfluß, wie die Konzentrationsänderungen der Überführung beweisen, oder wie dies direkt sichtbar gemacht werden kann (Nr. 203).

2. Die Ionen können durch elektrostatische Einflüsse (ohne Elektroden) in der Lösung getrennt werden, wie Versuche von Ostwald und Nernst ergaben.[9])

3. Wenn die Ionen aus einer Salzlösung in angrenzendes reines Wasser diffundieren

[1]) Valson, Compt. Rend. **73** 441, **77** 806; Bender, Wied. Ann. **20** 560. — [2]) Siehe Roloff-Berkitz, Leitfaden f. d. elektrot. u. elektroch. Seminar. Stuttgart 1904. — [3]) Whatmough, Z. phys. Chem. **39** 129. — [4]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **1** 285. — [5]) Bender, Wied. Ann. **39** 89. — [6]) Ley, Z. phys. Chem. **22** 77. — [7]) Ostwald, Z. phys. Chem. **9** 579; Ewan, Phil. Mag. (5) **33** 317. — [8]) Soret, Compt. Rend. **89** 710; vgl. Spring, Bull. Ac. Belg. (3) **31** 640. — [9]) Ostwald u. Nernst, Z. phys. Chem. **3** 120; Olsen, Sill. Am. Journ. (4) **14** 237.

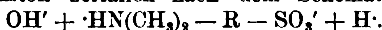
und bei ihrer verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit das eine dem andern vorauseilt, so treten an der Grenze Potentialdifferenzen auf, die experimentell zu beobachten sind und ohne elektrische Ladung der Ionen nicht denkbar wären (vgl. Nr. 223).

Die Ladung eines gr. Ion beträgt 96540 Coulomb, die Spannung derselben auf den Ionen nach Lodge (vgl. Nr. 70) auf einem H·-Ion etwa 12 Volt, auf den andern Ionen weniger, auf einem J'-Ion annähernd 4 Volt. Wenn wir also 1 gr. mol HJ in normaler Lösung, d. h. im Liter gelöst, haben und 75 % dissoziiert sind, so würde der Ausgleich der Ladungen die Arbeit von $\frac{1}{2}$ (12 + 4) 96540 0,75 Volt coulomb[1]) = 139000 cal = 59400 mkg leisten können.

Die Atome sind im allgemeinen nur befähigt, eine Art von Ladung — positiv oder negativ — aufzunehmen, entsprechend ihrem chemischen Charakter. Nur das Tellur scheint als Anion und Kation auftreten zu können.[2])

Bei solchen Ionen, die aus einer größeren Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind, kann auf einer Seite eine positive, auf der andern eine negative Ladung gebunden sein, so daß das Ion gleichzeitig Anion und Kation ist (Zwitterionen).

Dies Verhalten ist von Küster[3]) sehr wahrscheinlich gemacht für Substanzen der Form $N(CH_3)_2 - R - SO_3H$ (Methylorange), die wohl nach Anlagerung von H_2O an den fünfwertig werdenden Stickstoff zerfallen nach dem Schema:



$$OH' + \cdot HN(CH_3)_2 - R - SO_3' + H\cdot.$$

Die Ladung eines zusammengesetzten Iones ist ganz sicher auf demselben nicht frei beweglich, sondern an der Bruchstelle des Moleküls lokalisiert. Dies folgt daraus, daß im Ion vorgenommene Substitutionen den polaren Charakter desselben um so mehr beeinflussen, je näher der Bruchstelle sie erfolgen (vgl. Nr. 212).

Manche Ionen können sowohl eine, als auch mehrere Ladungen aufnehmen und verändern dabei ihren Charakter vollständig. So ist das Permanganat-Ion MnO_4' violett, das Manganat-Ion MnO_4'' grün gefärbt, das Fe··-Ion grün, das Fe···-Ion gelbrot usw.

206. **Wasseranlagerung der Ionen.** Daß die Ionen in wässriger Lösung Hydrate mit oft recht beträchtlichen Zahlen von H_2O-Molekülen bilden, wurde schon früher besprochen (Nr. 54). Die Übereinstimmung in den Wanderungsgeschwindigkeiten der Halogenionen (Nr. 201) kann als sicherer Beweis hierfür angesehen werden.

Auch die Beobachtung von Euler[4]), daß das $Ag(NH_3)_2$-Ion die gleiche Geschwindigkeit besitzt wie das Ag-Ion, läßt darauf schließen, daß beide genügend Wasser anlagern um ihren Größenunterschied verschwinden zu machen.

Am meisten lagern die Ionen mit schwachen Hauptvalenzen an, bei denen ja die Nebenvalenzen stärker ausgebildet zu sein pflegen, also Li· mehr als Cs·, J' mehr als Cl' usw. Die Anionen scheinen mehr Wasser anzulagern als die Kationen, da bei der Kataphorese (s. Nr. 202) ein Überschuß an Wasser in der Nähe der Anode auftritt, also mit den Anionen fortgeführt wird.[5])

Die Hydratbildung macht sich darin geltend, daß durch Verminderung der freien Wassermoleküle der osmotische Druck etwas größer wird, als zu berechnen wäre (vgl. Nr. 155), und daß sich Anomalien bei den Depressionen des Dampfdruckes, Gefrierpunktes usw. einstellen.[6])

---

[1]) Die Spannung nimmt beim Ausgleich bis 0 ab. Somit ist nur die Hälfte des Anfangswertes einzusetzen. — [2]) Leblanc, Z. f. El. **11** 878, **12** 649. — [3]) Küster, Z. anorg. Chem. **36** 546; auch Winkelblech, Z. phys. Chem. **36** 546. — [4]) Euler, Ber. Chem. Ges. **37** 1704. — [5]) Buchböck, Z. phys. Chem. **55** 563. — [6]) s. besd. Rothmund, Z. phys. Chem. **33** 401; Biltz, ebd. **40** 185 **56** 463; Euler, Ber. Chem. Ges. **37** 1704.

207. **Komplexe Ionen.** Daß die freien Valenzen der Ionen auch andere, als Wassermoleküle anlagern können, wurde schon früher (Nr. 54) erwähnt.

Nicht nur andere Lösungsmittel (Pyridin, flüssiger NH_3) usw. werden angelagert, sondern auch Salzmoleküle usw. Daß z. B. gasförmiger NH_3 von Salzlösungen stärker absorbiert wird als von reinem Wasser beruht auf der Anlagerung an die Ionen. Daß $LiCl^{\cdot}$ hier wirksamer ist als KCl, wird nach dem in Nr. 206 Gesagten verständlich.[1])

Daß Halogene besonders von Halogenjonen angelagert werden, ist ebenfalls früher besprochen (Nr. 55).

Wenn eine Lösung von $CuSO_4$ mit KCy versetzt wird, so entsteht $CuCy_2$ das wenig löslich ist und daher ausfällt. Seine Lösung würde aber blau gefärbt sein, da sie $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält. Ein Überschuß von KCy löst das $CuCy_2$ wieder auf unter Bildung eines komplexen Salzes, in welchem das $CuCy_2$ am Cy'-Ion gebunden ist und mit diesem wandert. $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen sind hier nicht in merklicher Menge in der Lösung vorhanden, die blaue Färbung derselben tritt folglich nicht auf.[2])

208. **Volumkontraktion der Salzlösungen.** Während Nichtelektrolyte, also Stoffe wie Rohrzucker sich im Wasser meist so auflösen, daß das erhaltene Volumen nahezu die Summe der Volumina des Wassers und des gelösten Stoffes im geschmolzenen Zustande darstellt, findet bei der Lösung von Elektrolyten stets eine gewisse Volumkontraktion statt, und zwar um so mehr, je stärker der elektrolytische Zerfall ist.

Nach Messungen von Kohlrausch und Hallwachs[3]) haben wir folgende Tabelle, in der φ das Volumen der geschmolzenen Substanz bedeutet und die andern Zahlen die Volumina, welche die gelösten Stoffe in der Lösung einnehmen — vorausgesetzt, daß das Volumen des Wassers erhalten bleibt.

Normalgehalt	Rohrzucker	NaCl	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	CH_3COOH
0,01	209,5	16,2	— 4,6	50,9
0,1	209,8	16,6	— 2,6	51,1
1,0	211,5	18,0	+ 0,9	51,3
3,0	215,9	19,8	+ 8,7	51,7
φ	215	27	23	57

Wie hieraus ersichtlich, findet beim Rohrzucker nur in verdünnten Lösungen eine Kontraktion statt. Auch bei der Essigsäure ist dieselbe gering, da deren Dissoziation nur klein ist (0,0015—0,041 im angegebenen Intervall). Für NaCl ist die Dissoziation 0,51—0,93 also nicht sehr verschieden, folglich ist auch die Kontraktion etwa die gleiche im ganzen Intervall. Für $ZnSO_4$ steigt die Dissoziation stärker an (0,0133—0,63), was sich in erheblicher Änderung der Kontraktion äußert. Daß dieselbe hier stärker ist als beim NaCl, ja sogar mehr beträgt als das Volumen des $ZnSO_4$ selbst, erklärt sich aus der größeren Tendenz des schwachen $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions sich zu hydratieren.

Die Tatsache, daß der Volumverlust für alle starken binären Elektrolyten (vom Typus des NaCl) etwa gleich ist (ca. 10 ccm im Liter), führte Nernst und Drude[4]) zu der Annahme, daß es sich hier um eine Wirkung der elektrostatischen Anziehung der entgegengesetzt geladenen und durch Wasser getrennten Ionen handle (Elektrostriktion). Es ist aber zu bedenken, daß die Volumverminderung auch bei Nichtelektrolyten oft in erheblichem Maße eintritt. Für Alkohol in normaler Lösung beträgt sie ca. 37 ccm.

Wahrscheinlicher ist daher, daß bei der Hydratbildung das Gleichgewicht zwischen den H_2O-Molekülen und den Polymeren gestört wird, indem erstere

[1]) Vgl. Abegg u. Riesenfeld, Z. phys. Chem. **40** 84. — [2]) Vgl. auch Richards und Archibald, Z. phys. **40** 385. — [3]) Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **50** 119 **53** 14 **56** 185; Z. phys. Chem. **12** 538 **15** 515; Möller, Drud. Ann. **7** 256. — [4]) Nernst u. Drude, Z. phys. Chem. **15** 79.

sich anlagern. Mit dem hierdurch bedingten Zerfall der letzteren ist dann eine Verminderung des Volumens verbunden[1]) (vgl. Nr. 53 u. 54).

Auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser — und zwar durchweg in solchen, die zum Teil polymerisiert sind — finden ähnliche Erscheinungen statt.[2])

4. Kapitel.

Dissoziationsgrad der Elektrolyte.

209. **Experimentelle Bestimmung des Dissoziationsgrades.** Die Elektrolyte sind in den Lösungen nur im Grenzfalle unendlicher Verdünnung vollständig zerfallen. Je größer die Konzentration, desto geringer ist der in Ionen gespaltene und an der Leitfähigkeit teilnehmende Anteil, wie die Abnahme der molekularen Leitfähigkeit erkennen läßt.

Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gibt es mehrere Methoden.

I. Arrhenius[3]) wies zuerst darauf hin, daß die molekulare Leitfähigkeit dem Dissoziationsgrade α proportional ist, daß also $\Lambda : \Lambda_0 = \alpha : \alpha_0$ sein wird, und da α_0 für unendliche Verdünnung $= 1$, so ergibt sich $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$. Wenn also z. B. für KCl in normaler Lösung $\Lambda = 0{,}0983$, $\Lambda_0 = 0{,}1301$ ist so haben wir $\alpha = \frac{0{,}0983}{0{,}1301} = 0{,}755$.

Zu berücksichtigen ist hierbei indessen, daß die molekulare Leitfähigkeit nicht nur durch die Veränderung des Dissoziationsgrades sondern auch durch die innere Reibung beeinflußt wird und zwar derselben umgekehrt proportional ist.[4]) Daraus folgt, daß obige Formel genauer zu schreiben ist: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{\eta_0}{\eta}$. So hat man z. B. für normale Lösungen, da $\eta_0 = 1$ ist.

KCl	$\eta = 0{,}978$	α ohne Korr. 0,755	mit Corr. 0,772
NaCl	$= 1.108$	0,675	0,608
KNO_3	$= 0{,}654$	0,654	0,697.

II. Mit dem van t'Hoffschen Faktor i steht, wie wir sahen (Nr. 197), α in der Beziehung $i = 1 + \alpha$ bei binären Elektrolyten (K/Cl); $i = 1 + 2\alpha$ bei ternären ($K/K/SO_4$) usw. Sind die i bekannt, so können also die α ohne weiteres berechnet werden.

Wir hatten (Nr. 196) für normale Lösungen von NaCl Werte zwischen 1,76—1,89 gefunden, die für α 0,76—0,89 ergeben würden. Die erste Zusammenstellung der aus i und den Leitfähigkeiten berechneten α gab Arrhenius[5]), eine etwas umfassendere Tabelle bald darauf van t'Hoff und Reicher.[6])

Salz	Molekulargehalt	de Vries osmot. Druck	Arrhenius Gefrierpunkt	v. t'H. u. R. Leitf.
KCl	0,14	0,81	—	0,86
CaN_2O_6	0,18	0,74	0,74	0,73
$MgSO_4$	0,38	0,25	0,20	0,35
LiCl	0,13	0,92	0,94	0,84
$MgCl_2$	0,19	0,90	0,84	0,74
$SrCl_2$	0,18	0,85	0,75	0,75

Die teilweise recht erheblichen Abweichungen erklären sich durch Versuchsfehler bei diesen ersten, gewissermaßen historischen, Messungen. Mit den heute verfeinerten Hilfs-

[1]) Sutherland, Phil. Mag. (6) **12** 1. — [2]) Carrara u. Levi, Z. phys. Chem. **21** 680 **26** 571 **27** 184 **32** 411. — [3]) Arrhenius, Bihg. Svensk. Ak. Handl. **8** Heft 13/14 Z. phys. Chem. **1** 631; auch Planck, Wied. Ann. **32** 462; Z. phys. Chem. **1** 576. — [4]) Abegg, Z. phys. Chem. **11** 248. — [5]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **2** 491. — [6]) van t'Hoff u. Reicher ebd. **3** 198.

mitteln können diese weit exakter ausgeführt werden, und die Übereinstimmung wird dementsprechend besser, wie folgende Tabelle für KCl von Loomis zeigt.

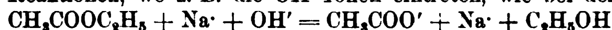
Mol-Geh.	α aus Gefrierp.	α aus d. Leitf.
0,1	0,857	0,864
0,05	0,886	0,888
0,02	0,911	0,922
0,01	0,941	0,941

III. Ein dritter, unabhängiger Weg, die Dissoziationsgrade zu berechnen, beruht auf der von Nernst[1]) entwickelten Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung, die später zu besprechen sein wird (Nr. 215). Hier soll nur erwähnt werden, daß auch die auf diese Weise gewonnenen Zahlen sich den aus der Leitfähigkeit berechneten sehr gut anschließen. So fanden Noyes und Abbot[2]) für gesättigte Lösungen von

TlCl	α aus d. Lösl.-Beeinfl. = 0,865	aus d. Leitf. = 0,866
TlCSN	0,866	0,856
$TlBrO_3$	0,902	0,890

IV. In Nr. 174 wurde auseinandergesetzt, daß die Wasserstoffionen manche Reaktionen katalytisch beschleunigen und daß die Geschwindigkeitskonstante dann ein Maß für die Konzentration der freien H·-Ionen, also den Dissoziationsgrad der zugesetzten Säure bildet.

In solchen Reaktionen, wo z. B. die OH'-Ionen eintreten, wie bei der Esterverseifung:



$$CH_3COOC_2H_5 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3COO' + Na^{\cdot} + C_2H_5OH$$

kann aus der Geschwindigkeit deren Konzentration und mithin der Dissoziationsgrad der Basen bestimmt werden, natürlich nur im Vergleich zu einer Basis von bekanntem Dissoziationsgrade.

Diese beiden Methoden sind vor allem geeignet, sehr geringe Dissoziationsgrade der Basen und Säuren nachzuweisen. Unter andern wurde so auch die Konzentration der Ionen im reinen Wasser bestimmt.[3])

V. Da die Ionen andere physikalische Eigenschaften besitzen, wenn sie frei sind und Ladungen tragen, als wenn sie im Molekül verbunden sind, kann deren Messung Aufschluß über die Ionenkonzentration geben. Vor allem sind hier zu nennen die Färbung (vgl. Nr. 205), Lichtbrechung und das optische Drehungsvermögen.[4])

VI. Sehr geringe Ionenkonzentrationen sind ferner aus der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten zu berechnen (vgl. Nr. 225).

210. Dissoziationsgrad verschiedener Elektrolyte. Daß die Dissoziation der Elektrolyte ausnahmslos mit der Verdünnung zunimmt, wurde bereits mehrfach erwähnt. Über den Betrag der Dissoziation sowie dessen Veränderung mit der Konzentration gibt folgende Zusammenstellung einiger Beispiele (mit abgerundeten Werten) Aufschluß. Die α sind in $^0/_0$ angegeben.

Mol. Gehalt	KCl	$AgNO_3$	CH_3COONa	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	$\frac{1}{2}ZnCl_2$	HCl	KOH	NH_4OH	CH_3COOH
1	75	58	53	53	23	48	78	77	0,4	0,4
0,1	85	81	78	71	39	72	91	89	1,4	1,3
0,01	93	93	90	87	63	86	96	95	4	4
0,001	97	98	96	96	84	94	98	98	12	12
0,0001	99	99	98	99	93	97	99	99	28	30

[1]) Nernst, Z. phys. Chem. **4** 372. — [2]) Noyes u. Abbot, ebd. **16** 125; Noyes, ebd. **26** 699. — [3]) Wijs, Z. phys. Chem. **12** 514. — [4]) Haedrich, Z. phys. Chem. **12** 476; Rimbach, ebd. **16** 671, **28** 251.

Es ist hieraus ersichtlich, daß alle Salze vom Typus KCl — besonders in verdünnten Lösungen sehr stark und nahezu gleichmäßig dissoziiert sind, gleichviel ob sie aus starker Säure und starker Basis (KCl) bestehen, aus starker Säure und schwacher Basis ($AgNO_3$) oder aus schwacher Säure und starker Basis (CH_3COONa). Bei 0,0001 Lösung ist der Zerfall schon nahezu vollständig.

Die Salze der Typen K_2SO_4, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ sind schwächer zerfallen als die vorigen, doch erreichen sie in 0,0001 Lösungen auch hohe α-Werte (vgl. auch unten).

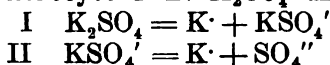
Die Säuren und Basen unterscheiden sich von den Salzen sehr wesentlich dadurch, daß die Dissoziationsgrade sehr verschieden sind, je nach der Stärke der Säure oder Basis. Die Zahlen für HCl und NaOH einerseits, für CH_3COOH und NH_4OH anderseits zeigen dies zur Genüge.

Die Dissoziationsgrade einiger andrer Säuren und Basen in 0,1 Lösungen bei 25° geben Walker und Cormack[1]) wie folgt an:

HCl	91 %	H_3BO_3	0,013 %	KOH	89 %
CH_3COOH	1,4	HCy	0,011	$Ba(OH)_2$	73
H_2CO_3	0,174	C_6H_5OH	0,0037	NH_4OH	1
SH_2	0,075			$C_6H_5 \cdot NH_2H \cdot OH$	0,083

Besonders hervorgehoben werden soll aber nochmals, daß diese Unterschiede in den Salzen verschwinden. KCy ist ebenso stark dissoziiert wie KCl, Na_2S wie Na_2SO_4.

Die ternären Elektrolyte z. B. K_2SO_4 und $ZnCl_2$ dissoziieren sich in zwei Stufen:



$$\text{I} \quad K_2SO_4 = K^{\cdot} + KSO_4'$$
$$\text{II} \quad KSO_4' = K^{\cdot} + SO_4''$$

Der erste Zerfall tritt häufiger ein als der zweite, z. B. berechnet Ende[2]) für eine 0,04 normale $PbCl_2$-Lösung den ersten Zerfall zu 95%, den zweiten nur zu 51%. Die 3 Dissoziationsgrade der dreibasischen Zitronensäure berechnete Smith[3]) zu 2,86%, 0,56% und 0,08%. Die Bestimmungen sind nicht einfach auszuführen und darum herrscht über die quantitativen Verhältnisse hier noch einige Unsicherheit.

Mit steigender Temperatur wird die Dissoziation geringer, wenn sie mit Wärmeabgabe vor sich geht. Dies ist bei weitaus den meisten Elektrolyten der Fall.

So geben z. B. Noyes und Coolidge[4]) für NaCl folgende Dissoziationsgrade in Prozenten:

Normal	18 °	140 °	218 °	306 °
0,0005	97,3	96,6	95,8	93,2
0,1	83,4	79,0	74,0	59,8

Die Dissoziation des Wassers hingegen nimmt mit steigender Temperatur zu, da sie unter Wärmeaufnahme erfolgt.

Durch vermehrten Druck wird die Dissoziation befördert, wenn sie mit Volumverminderung verbunden ist. Bei 3600 Atm. ist in der Essigsäure die Ionenzahl nahezu verdoppelt.[5])

Die Belichtung hat, wie früher bereits erwähnt, sehr oft eine dissoziierende Wirkung auf Polymere (vgl. Nr. 62). Auf die elektrolytische Dissoziation scheint sie indessen ohne

---

[1]) Walker u. Cormack, Proc. Chem. Soc. **15** 208. — [2]) Ende, Z. anorg. Chem. **26** 129; vgl. auch Noyes, Z. phys. Chem. **36** 63; Kümmell, Z. f. El. **11** 95. 341; Drucker, ebd. **11** 211. — [3]) Smith, Z. phys. Chem. **25** 144. 193. — [4]) Noyes u. Coolidge, Z. phys. Chem. **46** 323; auch Jones u. West, Am. Chem. J. **34** 357; Lyle u. Hosking, Phil. Mag. (6) **3** 487; Whetham, Proc. R. Soc. **66** 192. — [5]) Tammann, Wied. Ann. **69** 767; Fanjung, Z. phys. Chem. **14** 673.

merklichen Einfluß zu sein, ebenso auch die Bestrahlung mit Kathoden- oder Becquerel-Strahlen.[1])

211. **Dissoziationsisotherme.** Das Massenwirkungsgesetz ist auf den Dissoziationszustand der Elektrolyte zuerst von Ostwald[2]) und gleichzeitig von van t'Hoff[3]) und Planck[4]) angewendet worden. Im Anschluß an die Darlegungen in Nr. 160 erhalten wir, wenn m die Konzentration des Elektrolyten (gr.mol im Liter) und α dessen Dissoziationsgrad bedeuten.

$$\mathrm{Km}(1-\alpha) = \mathrm{m}\alpha \cdot \mathrm{m}\alpha \text{ oder } \mathrm{K} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\,\mathrm{m}.$$

Die Konstante K muß sich — solange das Gesetz streng gilt — natürlich für einen bestimmten Elektrolyten als konstanter Wert aus allen experimentell bestimmten Wertenpaaren m und α (bei gleicher Temperatur) ergeben. Sie gibt ein Maß für die Stärke der Dissoziation eines Elektrolyten, oder richtiger nicht sie selbst, sondern wenn α gegen 1 klein ist, wird $\sqrt{\mathrm{K}}$ zum direkten Maßstab der Dissoziation (vgl. Nr. 217). So ist z. B. für einige Säuren bei 25°

CCl_3COOH $\sqrt{K}$	$= 1,10$
CH_3COOH	$= 0,00425$
SH_2	$= 0,00024$
C_6H_5OH	$= 0,000014.$

Eine experimentelle Prüfung des Verdünnungsgesetzes unternahmen van t'Hoff und Reicher.[5]) Für die Essigsäure fanden sie bei 14,1° die Konstante K = 0,0000178. Die damit berechneten Dissoziationsgrade α stimmten mit den aus der Leitfähigkeit ermittelten sehr gut überein. In der ersten Spalte der folgenden Tabelle wird die Anzahl v der Liter gegeben, in denen 1 gr.mol Essigsäure gelöst war, also $\mathrm{v} = \frac{1}{\mathrm{m}}$. Die α sind in Prozenten gerechnet.

v	α beob.	α berechn.
0,994	0,40%	0,42%
15,9	1,66%	1,67%
8010	20,50%	20,20%
15000	40,80%	40,10%

Ebenso hat dies „Verdünnungsgesetz" sich als zutreffend erwiesen bei allen schwachen Elektrolyten[6]) und bei starken Elektrolyten in großer Verdünnung.

Sobald es sich aber um starke Elektrolyte handelt, wie z. B. KCl, verliert die Formel ihre Gültigkeit, was sich daran zu erkennen gibt, daß die Werte von K nicht mehr konstant bleiben für alle Wertenpaare m und α.

Von van t'Hoff[7]) ist auf rein empirischem Wege eine Verbesserung der Ostwaldschen Formel vorgeschlagen worden: $\mathrm{K} = \frac{\alpha^2 \mathrm{m}}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}\,\sqrt{\mathrm{m}}}$, die schon erheblich bessere Konstanz der K-Werte zeigt. Als noch brauchbarer erweist sich die ebenfalls auf Grund rein empirischer Berechnungsversuche von Kohlrausch[8]) aufgestellte Formel: $\mathrm{K} = \frac{1-\alpha}{\sqrt[3]{\mathrm{m}}}$.

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **6** 29, Drud. Ann. **20** 87; Cummingham, Cambr. Phil. Soc. **11** 430; Regner, Phys. Z. **4** 862. — [2]) Ostwald, Z. phys. Chem. **2** 270, **3** 170. — [3]) vant t'Hoff, ebd. **2** 277. — [4]) Planck, Wied. Ann. **34** 174. — [5]) van t'Hoff u. Reicher, Z. phys. Chem. **2** 779. — [6]) Für schwache Basen Bredig, Z. phys. Chem. **13** 289. — [7]) van t'Hoff, Z. phys. Chem. **18** 300. — [8]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26** 161, auch Sitzb. Berl. Ak. **44** 1002.

Man hat z. B. für KCl bei 18°

m	α	K Ostwald	K van t'Hoff	K Kohlrausch
0,0001	0,987	0,0075	0,754	0,28
0,001	0,972	0,0337	0,860	0,28
0,01	0,934	0,1322	1,367	0,31
0,1	0,853	0,6230	1,694	0,32
1,0	0,748	2,2200	2,567	0,25

Ähnliche Formeln sind teils empirisch, teils auf Grund theoretischer Betrachtungen abgeleitet von Rudolphi[1]), Barmwater[2]), Storch[3]), Jahn[4]), Bancroft[5]), Liebenow[6]), Malmström[7]), Baur[8]) u. a. Eine völlige Übereinstimmung mit dem Versuch liefert aber bisher keine bei starken Elektrolyten.

Über die Gründe dieser Abweichungen ist viel diskutiert worden, ohne daß die Frage geklärt wäre[9]). Die Unregelmäßigkeit liegt in dem Sinne, daß mit zunehmender Verdünnung die Dissoziation zu schnell einen hohen, dem Grenzwerte nahen, Betrag erreicht. Wahrscheinlich ist es, daß in irgend einer Weise der elektrostatischen Wirkung der Ionen aufeinander Rechnung getragen werden muß.

212. **Beziehungen zwischen Dissoziation und chemischer Natur des Elektrolyten.** Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die ternären Salze zwar weniger stark dissoziiert sind, als die binären, daß aber alle Salze desselben Typus nahezu gleiche Dissoziationsgrade aufweisen, ohne irgend welchen Einfluß der Base oder Säure, aus denen sie entstanden sind, erkennen zu lassen.

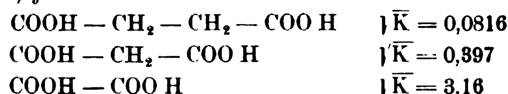
Beziehungen zwischen Dissoziationsgrad und chemischer Natur werden also nur bei freien Basen und Säuren sich bemerkbar machen.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Neigung zur Dissoziation oder die Stärke einer Basis um so lebhafter zu sein pflegt, je ausgesprochener positiv der chemische Charakter des Elementes ist. KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ sind daher stark, $Cu(OH)_2$, HgOH aber schwach zerfallen. Eine bemerkenswerte Ausnahme bildet $NH_4 \cdot OH$. Das Entgegengesetzte ist bei den Säuren der Fall, weshalb HCl sehr erheblich, HFl aber weniger dissoziiert ist.

Am klarsten springen diese Unterschiede bei den Verbindungen zusammengesetzter Radikale hervor, wenn hier der polare Charakter des Radikals durch Substitution positiver Gruppen (CH_3, H, NH_2) oder negativer Gruppen (C_6H_5, OH, Cl, CO usw.) verändert wird.[10]) So ist z. B. die Wurzel aus der Dissoziationskonstante (vgl. Nr. 211) für $CH_3COOH = 0{,}00424$. Die Einführung negativer Gruppen wirkt hier verstärkend, so daß $\sqrt{K}$ für $CH_2Cl\,COOH = 0{,}0394$, $CCl_3COOH = 1{,}10$, $CH_2(C_6H_5)COOH = 0{,}00746$, die Einführung positiver Gruppen schwächend, so daß $CH_2CH_3COOH = 0{,}00366$.

Das Umgekehrte finden wir bei Basen. Während $\sqrt{K}$ für $NH_4OH = 0{,}00479$, haben wir für $NH_3(CH_2)COOH = 0{,}0223$, für $NH_3(C_6H_5)OH$ hingegen $= 0{,}0000105$.

Auch die räumliche Entfernung der Substitution vom Sitz der Ladung auf dem Ion, d. h. der Bruchstelle des Moleküls macht sich bemerkbar. Der negativierende Einfluß einer Karboxylgruppe wächst, je näher sie der Bruchstelle steht. Wir haben für:



$$COOH - CH_2 - CH_2 - COO\,H \qquad \sqrt{K} = 0{,}0816$$
$$COOH - CH_2 - COO\,H \qquad \sqrt{K} = 0{,}397$$
$$COOH - COO\,H \qquad \sqrt{K} = 3{,}16$$

[1]) Rudolphi, Z. phys. Chem. **17** 385. — [2]) Barmwater, Z. phys. Chem. **28** 115. — [3]) Storch, Z. phys. Chem. **19** 13. — [4]) Jahn, ebd. **37** 490. — [5]) Bancroft, ebd. **31** 188. — [6]) Liebenow, Z. f. Elektroch. **11** 301. — [7]) Malmström, ebd. **11** 797. — [8]) Baur, ebd. **11** 936. — [9]) Literatur siehe Malmström, Drud. Ann. **18** 413; Roth, Z. phys. Chem. **43** 539; Jahn, Z. phys. Chem. **37** 490, **59** 31; Nernst, ebd. **38** 487. — [10]) Ostwald, Z. phys. Chem. **3** 170. 418; Bredig, ebd. **13** 289.

Für Maleinsäure ist aus demselben Grunde $\sqrt{K}$ größer als für Fumarsäure (1,08 und 0,80) indem bei letzterer die beiden COOH-Gruppen sich näher stehen.

Auf die Unverträglichkeit gleicher Ladungen ist es ferner zurückzuführen, daß die zweite Dissoziation ternärer Elektrolyte nur schwach zu sein pflegt und daß mehrwertige Ionen die Tendenz zeigen, einen Teil ihrer Ladungen abzugeben. Die zweite Dissoziation ist daher (im Gegensatz zur ersten) bei der Fumarsäure größer als bei der Maleinsäure.[1])

213. **Beziehungen zwischen Dissoziation und Natur des Lösungsmittels.** Die Dissoziationserscheinungen der Elektrolyte treten nicht nur im Wasser, sondern auch in andern Lösungsmitteln auf, wenn auch gewöhnlich in weit geringerem Maße.

Folgende Tabelle[2]) gibt eine vergleichende Übersicht der α-Werte in $^0/_0$ für 0,1 normale Lösungen (in höherer Temperatur).

	Wasser	Methylalkohol	Äthylalkohol
KJ	88	52	25
NaJ	84	60	33
NaBr	86	60	24
CH_3COOK	83	36	16

Die Dissoziation beträgt also im Methylalkohol etwa $^2/_3$, im Äthylalkohol etwa $^1/_3$ der im Wasser beobachteten.

Von Thomson[3]) und von Nernst[4]) ist auf die Tatsache aufmerksam gemacht worden, daß die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels etwa proportional ist seiner Dielektrizitätskonstante.

Die folgende Tabelle einer Anzahl Dielektrizitätskonstanten belehrt uns also über die Reihenfolge der dissoziierenden Kräfte einiger Lösungsmittel:

Wasser	80	Anilin	7,3
Ameisensäure	62	Chloroform	5,0
Methylalkohol	32	Äther	4,4
Äthylalkohol	26	Benzol	2,3

Nur die Ameisensäure kommt dem Wasser an Dissoziationsvermögen nahe, und in Übereinstimmung hiermit stehen die hohen Dissoziationsgrade, die an darin aufgelösten Salzen gefunden wurden.[5]) Der flüssige HCy, dessen D.E.K. = 90 angegeben wird[6]), soll Wasser sogar nach Angabe von Centnerszwer[7]) noch übertreffen in der Fähigkeit, die Salze in ihre Ionen zu spalten. In Lösungsmitteln von kleiner D.E.K., wie Benzol, Äther usw., sind die Salze fast gar nicht dissoziiert, und diese Lösungen besitzen daher nur ganz minimales Leitvermögen.

Mit steigender Temperatur nimmt die D.E.K. gewöhnlich ab, womit vielleicht auch die Abnahme der Dissoziation (vgl. Nr. 210) in Zusammenhang zu bringen ist.

Die Auflösung von Salzen vermehrt den Binnendruck und vergrößert dadurch die D.E.K. Euler[8]) vermutet, daß hierauf vielleicht die ungewöhnlich große Dissoziation der starken Elektrolyte zurückgeführt werden kann.

Von Dutoit, Aston und Friedrich[9]), sowie von Brühl[10]) wurde ein Zusammenhang angenommen zwischen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer Neigung, Doppelmoleküle zu bilden.

Im allgemeinen ist freilich eine Zusammengehörigkeit beider Eigenschaften vorhanden, indessen sind auch mehrere Ausnahmen von dieser Regel bekannt[11]). Nicht unwahrscheinlich ist die Hypothese von Brühl, daß die-

[1]) Ostwald, Z. phys. Chem. **9** 553. — [2]) Jones, Z. phys. Chem. **31** 114. — [3]) Thomson, Phil. Mag. **36** 320. — [4]) Nernst, Z. phys. Chem. **13** 531; vgl. auch Timmermanns, Bull. Soc. Chem. **20** 96. — [5]) Zanninovich-Tessarin, Z. phys. Chem. **21** 35; Lespieau, Compt. Rend. **140** 855. — [6]) Schlundt, Journ. phys. Chem. **5** 165. — [7]) Centnerszwer, Z. phys. Chem. **39** 217. — [8]) Euler, Z. phys. Chem. **28** 619. — [9]) Dutoit, Aston u. Friedrich, Compt. Rend. **125** 140; Dutoit u. Friedrich, Bull. Soc. Chim. (3) **19** 321. — [10]) Brühl, Ber. Chem. Ges. **28** 2866; Z. phys. Chem. **27** 319, **30** 1; Brillouin, Ann. Chim. Phys. (8) **7** 289; Dutoit, Journ. Chim. Phys. **1** 617; Dutoit u. Aston, Compt. Rend. **125** 240. — [11]) Kahlenberg u. Lincoln, Jour. Phys. Chem. **3** 12. Euler, Z. phys. Chem. **29** 603. Nernst, Z. phxs. Chem. **14** 624.

jenigen Lösungsmittel, die freie Nebenvalenzen besitzen — woraus ihre Polymerisierbarkeit folgen würde —, auch leicht befähigt sind, sich an die Ionen anzulagern, und so der Vereinigung derselben beim kinetischen Gleichgewicht ein Hindernis in den Weg stellen.

214. **Dissoziationsbeeinflussung der Elektrolyte.** Wenn zwei Elektrolyte nebeneinander in Lösung sind, die ein gleiches Ion enthalten, z. B. KCl und NaCl, so ist bei Aufstellung der Isotherme für jeden von beiden zu berücksichtigen, daß außer den von ihm selbst abgespaltenen Cl'-Ionen auch noch die des andern vorhanden sind, die gleichberechtigt mit in das kinetische Gleichgewicht eintreten. Hätten wir in getrennten Lösungen:

$$\text{I für KCl} \quad k_1 m_1 (1-\alpha_1) = m_1 \alpha_1 m_1 \alpha_1$$
$$\text{II „ NaCl} \quad k_2 m_2 (1-\alpha_2) = m_2 \alpha_2 m_2 \alpha_2$$

so wird in gemeinsamer Lösung

$$\text{I} \quad k_1 m_1 (1-\beta_1) = m_1 \beta_1 (m_1 \beta_1 + m_2 \beta_2)$$
$$\text{II} \quad k_2 m_2 (1-\beta_2) = m_2 \beta_2 (m_2 \beta_2 + m_1 \beta_1)$$

Es ist hieraus ohne weiteres ersichtlich, daß ebenso wie die rechten Seiten der Gleichungen auch die linken größer werden, d. h. daß die β kleiner als die α sind. Die Dissoziation eines Elektrolyten geht also zurück, wenn ein andrer Elektrolyt neben ihm vorhanden ist, der ein gemeinsames Ion enthält[1]). KCl wird also ebenso durch KNO_3 wie durch NaCl beeinflußt.

Der Betrag, um welchen die Dissoziation zurückgeht, ist im allgemeinen Fall nicht so ganz einfach zu berechnen. Sieht man aber von der Rückwirkung auf den 2. Elektrolyten zunächst ab, so ist unschwer zu erkennen, daß die schwachen Elektrolyte durch Zusätze stets viel empfindlicher betroffen werden als die starken. Das Natriumacetat ist in normaler Lösung zu 53°/₀ dissoziiert. Um die Dissoziation auf die Hälfte herabzudrücken, müssen wir so viel NaCl hinzusetzen, daß die Lösung daran etwa doppelt normal wird. Die in normaler Lösung zu etwa 0,4°/₀ zerfallene Essigsäure wird aber schon durch 0,006 norm HCl auf die Hälfte der Dissoziation zurückgedrängt.[2])

215. **Löslichkeitsbeeinflussung der Elektrolyte.** Da im festen Zustande die Salzmoleküle nicht dissoziiert sind, kommt beim Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung hier ebenfalls nur der nicht dissoziierte Anteil des Salzes in Frage. Wird dieser dadurch vermehrt, daß die Dissoziation zurückgedrängt wird, so findet eine Störung des Gleichgewichts statt, die Lösung wird übersättigt und eine entsprechende Salzmenge wird ausfallen.

Ist $c_0 = m\,(1-\alpha)$ die Konzentration des nichtdissoziierten Anteiles in der gesättigten Lösung und $c_1 = c_2 = m\alpha$ die Konzentration der beiden Ionen, so haben wir also: $kc_0 = c_1 c_2$. Wird noch die Anzahl c_3 Ionen der zweiten Sorte hineingebracht, so wird, da ja c_0 konstant bleibt, sein müssen

$$kc_0 = c_1 \cdot c_2 = c_1\,(c_2 + c_3)$$

d. h. das Produkt der beiden Ionenkonzentrationen ist in der gesättigten Lösung konstant. (Löslichkeitsprodukt.[3])

Die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von KNO_3 und KCl illustrieren folgende Versuche von Touren[4]) welche die Löslichkeiten von KNO_3 bei wachsendem KCl-Zusatz und umgekehrt in Normalgehalten angeben:

---

[1]) Arrhenius, Wied. Ann. **30** 51 Z. phys. Chem. **2** 284 5 1. — [2]) Vgl. Noyes u. Abbot, Z. phys. Chem. **16** 125; Noyes, ebd. **26** 699. — [3]) Nernst, Z. phys. Chem. **4** 372; Noyes, ebd. **6** 241 **9** 603 **26** 152; Behrend, ecd. **15** 183; Rothmund u. Wilsmore ebd. **40** 611; Arrhenius, ebd. **31** 197. — [4]) Touren, Compt. Rend. **130** 408.

KCl	KNO_3	KNO_3	KCl
0	3,217	0	4,18
0,66	2,853	0,318	4,07
1,35	2,510	0.901	3,93
3,04	1,946	1,805	3,70

Von besonderer Wichtigkeit ist die Erscheinung bei den Salzen, die nur wenig löslich sind und deshalb zur Ausfällung gewisser Ionen benutzt werden, wie z. B. AgCl für Ag·-Ionen. Das AgCl hat immerhin noch eine merkliche Löslichkeit von 0,0001 normal. Um die Ausfällung vollständiger zu machen, setzt man einen Überschuß des Fällungsmittels, also Chlorionen, hinzu. Nach Hoitsema[1]) genügt ein überschüssiger Gehalt an Cl′ von 0,001 Normalität um die Löslichkeit des AgCl auf 0,000 000 1 herabzusetzen.

Die sehr unlöslichen Metallsulfide (Pb, Ag, Hg) werden durch SH_2 schon aus saurer Lösung gefällt, d. h. ihr Löslichkeitsprodukt ist so gering, daß die infolge der Dissoziationsverminderung des SH_2 durch anwesende H·-Ionen noch vorhandenen äußerst wenigen S″-Ionen genügen. Je mehr S″-Ionen vorhanden sind, d. h. je weniger die Lösung angesäuert ist, desto geringer wird der andere Faktor des Ionenproduktes, desto leichter fällt also das Metall aus. Das FeS ist viel mehr löslich als die genannten Sulfide. Es wird daher aus Lösungen der starken Säuren nicht gefällt, auch nicht aus essigsaurer Lösung, wohl aber, wenn diese schwache Säure durch Natriumacetat noch zurückgedrängt und ihr Einfluß auf die Dissoziation des SH_2 aufgehoben wird. Das MnS kann nicht einmal durch reinen SH_2 gefällt werden. Um mehr S··-Ionen in die Lösung zu bringen, muß man hier ein Salz des SH_2, das $NH_4 \cdot HS$ verwenden.[2])

Durch Elektrolyte, welche kein gemeinsames Ion mit dem schon vorhandenen besitzen, kann keine Änderung seines Dissotionszustandes oder seiner Löslichkeit herbeigeführt werden, sofern nicht eine Änderung des lösenden Mediums durch den neuen Zusatz sich geltend macht.[3])

Eine Löslichkeitsvermehrung eines Elektrolyten durch einen andern kann — neben der Bildung von komplexen Salzen wie AgCy·KCy — in folgender Weise zustande kommen. Wird zur gesättigten Lösung von $Ca(OH)_2$ ein Ammoniumsalz z. B. NH_4Cl hinzugesetzt, so hat man folgende Ionen nebeneinander: Ca··, OH′, NH_4·, Cl′; da $NH_4 \cdot OH$ wenig dissoziiert ist, können nicht viel freie OH′-Ionen neben NH_4·-Ionen bestehen. Es wird also die Bildung von nicht dissoziiertem NH_4OH erfolgen. Die Menge der OH′-Ionen wird dadurch kleiner, also geht das Ionenprodukt (Ca)(OH)(OH) zurück, und neues $Ca(OH)_2$ kann sich lösen. Folgende Tabelle gibt die Löslichkeiten von $Ca(OH)_2$ in Normalgehalten bei Zusatz von NH_4Cl[4])

NH_4Cl	$^1/_2\,Ca(OH)_2$
0	0,02022
0,02176	0,02908
0,04352	0,03923
0,08703	0,05968

Genau so erklärt es sich, daß $Mg(OH)_2$ durch NaOH bei Gegenwart von NH_4Cl nicht gefüllt wird, daß CaC_2O_4 und CH_3COOAg sich in HNO_3 lösen, während $CaSO_4$ und AgCl dies durchaus nicht tun usw.

216. **Theorie der Indikatoren.** Auf der Erscheinung der Dissoziationsbeeinflussung beruht auch die Verwendung der sogenannten Indikatoren bei der Titrations-Analyse.

Es sind dies schwache Säuren oder Basen, deren freie Ionen eine ausgesprochen andere Färbung aufweisen als die nicht zerfallenen Moleküle.

Die Anionen der Lakmussäure z. B. sind blau gefärbt, ihre Moleküle aber rot. Im reinen Zustande ist sie schwach dissoziiert und zeigt daher eine mittlere Färbung als Addition

[1]) Hoitsema, Z. phys. Chem. **20** 272. — [2]) Weitere Beispiele s. Roloff, Theorie der elektrolyt. Dissoziation, Berlin 1902. — [3]) Vgl. z. B.: Arrhenius, Z. phys. Chem. **31** 197; Biltz, ebd. **43** 41. — [4]) Noyes u. Chapin, Z. phys. Chem. **28** 518.

beider Farbtöne. Setzen wir Wasserstoffionen d. h. eine nicht allzu schwache Säure hinzu, so geht die Dissoziation zurück, die blauen Anionen verschwinden. Die Kohlensäure ist zu schwach um die Lackmussäure beeinflussen zu können, Lackmus ist also nicht als Indikator für sie brauchbar. Die Essigsäure läßt sich noch gut mit Lackmus titrieren, setzen wir aber große Mengen Natriumacetat hinzu, welche die Dissoziation der Essigsäure zurückdrängen, so wird der Farbumschlag des Lackmus unscharf, weil zu wenig freie H·-Ionen vorhanden sind. Beim Zusatz von freiem Alkali wird das entsprechende Lackmussalz gebildet, das stark dissoziiert ist, und die blaue Farbe tritt dann scharf hervor.

Das Phenolphtalein (Ionen rot, Moleküle farblos) ist eine noch weit schwächere Säure, und darum können die wenigen H·-Ionen der freien Kohlensäure sich hier schon bemerkbar machen und die rote Farbe verschwinden lassen.

Das Cyanin (Ionen farblos, Moleküle blau) ist ein basischer Indikator, wo — mutatis mutandis — genau dasselbe wie für die sauren Indikatoren gilt.

Die mehrbasischen Säuren — sofern sie nicht sehr stark sind — zeigen meist nur die erste Dissoziation in nennenswertem Betrage und verhalten sich bei der Titration daher wie einbasische Säuren.

Einen weiteren Gesichtspunkt für die Verwendbarkeit der Indikatoren werden wir gelegentlich der Hydrolyse zu besprechen haben.[1])

5. Kapitel.

Affinität der Säuren und Basen.

217. **Maß der Affinität für Säuren und Basen.** Es war bereits erwähnt worden (Nr. 210), daß im Gegensatz zu den Salzen die Dissoziationsgrade der Säuren und Basen große Verschiedenheiten aufweisen (vgl. auch Nr. 212).

Als Maßstab des Dissoziationsvermögens kann bei nicht zu starken Elektrolyten die Quadratwurzel aus der Dissoziationskonstante gelten (Nr. 211).

Allen Säuren gemeinsam ist das freie H·-Ion, allen Basen das OH′-Ion, und es liegt nahe, die spezifisch „sauren“ und „basischen“ Eigenschaften diesen Ionen zuzuschreiben.

Daß dann Dissoziationsgrad und mittelbar das Leitvermögen einen quantitativen Maßstab für die Stärke der Säure oder Basis bilden werden, liegt auf der Hand und ist zuerst von Hittorf[2]) und Ostwald[3]) präzis ausgesprochen worden.

Die Salzsäure leitet in Chloroform fast gar nicht, ist also nicht dissoziiert und entwickelt daher mit Natriumkarbonat hier keine Kohlensäure. Bei Zusatz von Wasser oder Alkohol tritt aber lebhafte Reaktion ein, weil dann H·-Ionen entstehen.

Die Quadratwurzel aus der Dissoziationskonstante würde dann eine annähernd genaue Charakteristik für die Stärke der Säuren und Basen darstellen und wird daher wohl auch als Affinitätskonstante bezeichnet.

Das Stärkeverhältnis verschiedener Säuren zueinander ist keineswegs in allen Lösungsmitteln das gleiche[4]). Wenn der Dissoziationsgrad der HCl in beiden Fällen als Grundzahl = 100 gesetzt wird, so sind die entsprechenden

Werte in	Wasser	Methylalkohol
für HCl	100	100
CCl_3COOH	80	12,8
$CHCl_2COOH$	33	11,1
$CH_2ClCOOH$	7	7,5
CH_3COOH	1	6,3

[1]) Über die prakt. Verwendbarkeit der Indikatoren s. Scholtz, Arch. Pharm. 242 575. — [2]) Hittorf, Pogg. Ann. 106 337; Wied. Ann. 4 380. — [3]) Ostwald, Journ. pr. Chem. 30 39 31 433; Z. phys. Chem. 3 170 und 480. — [4]) Carrara, Z. phys. Chem. 26 571; Minozzi, Gazz. chim. 29 I 421.

Der Grund für diese Verschiebung der Affinitäten dürfte in speziellen Einflüssen des Lösungsmittels auf die Dissoziation (Anlagerung) zu suchen sein.

218. **Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren.** Wenn eine Basis gelöst wird neben überschüssigen Mengen von zwei Säuren, so verteilt sie sich zwischen denselben nach Maßgabe ihrer Affinitäten.

Es seien im Liter gelöst: 1 gr.mol NaOH und je 1 gr.mol der beiden (schwachen) Säuren S_1H und S_2H. Dann werden sich die Salze NaS_1 und NaS_2 bilden, wobei das gesamte NaOH aufgebraucht wird[1]), nicht aber die Gesamtmenge der Säuren. Wenn sich von der ersten Säure der Bruchteil x gr.mol umsetzt, so verschwinden von der zweiten $(1 - x)$ gr.mol, da ja im ganzen 1 gr.mol Na-Salz entsteht.

Es bleiben übrig $(1 - x)$ gr.mol. S_1H_2 und x gr.mol S_2H. Die Dissoziationsgrade α_1 und α_2 der als schwach vorausgesetzten Säuren sind klein, zumal da Salze derselben zugegen sind. Die Dissoziationsgrade der Salze können als nahezu gleich $(= \beta)$ angenommen werden.

Dann sind vorhanden: S'_1-Ionen: $x\beta + (1 - x)\alpha_1$ oder da α_1 klein gegen β, nur $x\beta$, und ebenso an S'_2-Ionen $(1 - x)\beta + x\alpha_2$ oder annähernd $(1 - x)\beta$. Die Menge der H·-Ionen beträgt $(1 - x)\alpha_1 + x\alpha_2 = h$. Die Isothermen beider Säuren werden somit

$$k_1 (1 - x)(1 - \alpha_1) = h\, x \,.\, \beta$$
$$k_2 \quad x \,.\, (1 - \alpha_2) = h (1 - x) \beta.$$

Durch Division, und da α_1 und α_2 klein gegen 1 und nahezu gleich sind:

$$\frac{k_1}{k_2} \quad \frac{x \,.\, x_1}{(1 - x\, 1 - x)} \text{ oder } \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_2}} = \frac{x}{1 - x}$$

Die von beiden Säuren umgesetzten Anteile verhalten sich sonach wie die Quadratwurzeln der Dissoziationskonstanten zueinander.

Man kann die Verteilung einer Basis experimentell in der Weise bestimmen, daß z. B. die Wärmetönung[2]) oder Volumänderung[3]) gemessen wird, wenn sich 1 gr.mol der S_1H mit NaOH vollständig umsetzt. Diese Größe sei I. Ebenso findet man II für S_2H. Wird teilweise durch die erste und zweite Säure neutralisiert (wie in dem obigen Falle), so erhält man X, das zwischen I und II liegt, und es ist: $\frac{x}{1 - x} = \frac{I - X}{II - X}$ oder $x = \frac{1 - X}{I + II - 2X}$.

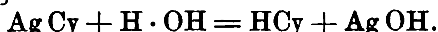
Lassen wir die folgenden Säurepaare um NaOH konkurrieren, so haben wir, da bei 25°

K für	Ameisensäure	0,000214
	Essigsäure	0,0000178
	Buttersäure	0,0000149

die in nachstehender Tabelle[4]) berechneten Werte für $x = \frac{\sqrt{k_1}}{\sqrt{k_2} - \sqrt{k_1}}$

S_1	S_2	x aus $\sqrt{k}$	x beob.[4])
Ameisensäure	Buttersäure	0,79	0,80
Essigsäure	Buttersäure	0,52	0,58

219. **Hydrolytischer Zerfall der Salze.** Das Wasser ist gleichzeitig eine Basis und Säure, da es sowohl H·- wie OH'-Ionen bildet, freilich mit nur minimaler Affinität. Wenn nun aber das Salz einer so schwachen Basis und Säure gelöst wird, daß das Wasser als Basis bei der Konkurrenz um die Säure in Frage kommt (z. B. Ag Cy), so wird sich neben Ag Cy auch HCy und bei Konkurrenz um die Basis neben Ag Cy auch Ag OH bilden, d. h. es findet eine Umsetzung statt:



$$Ag\,Cy + H \cdot OH = HCy + Ag\,OH.$$

Dieser Zerfall des Salzes wird als Hydrolyse bezeichnet.

Wenn wir durch die chemischen Symbole gleichzeitig die Konzentrationen der nichtdissoziierten Moleküle resp. Ionen ausdrücken, so haben wir folgende 4 Dissoziationsisothermen:

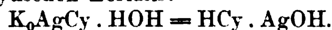


I. Salz: $K_1 AgCy = Ag^{\cdot} \,.\, Cy'$ III. Basis: $K_3 AgOH = Ag^{\cdot} \,.\, OH'$



II. Säure: $K_2 HCy = H^{\cdot} \,.\, Cy'$ IV. Wasser: $K_4 HOH = H^{\cdot} \,.\, OH'$

und die Isotherme des hydrolytischen Zerfalls:



$$K_0 AgCy \,.\, HOH = HCy \,.\, AgOH.$$

---

[1]) Abgesehen von der Hydrolyse. — [2]) Arrhenius, Z. phys. Chem. 5 14. — [3]) Ostwald, Journ. pr. Chem. II **16** 396 **18** 328. — [4]) Nach Arrhenius aus den Wärmetönungen.

Aus diesen Gleichungen erhalten wir durch eine Reihe einfacher Substitutionen

$$k_0 = \frac{k_1 \cdot k_4}{k_2 \cdot k_3}$$

Diese Gleichung zeigt zunächst, daß die Hydrolyse um so größer ist, je kleiner k_2 und k_3, d. h. je schwächer Säure und Basis sind und je größer k_1 und k_4, d. h. je mehr das Salz und das Wasser elektrolytisch dissoziiert sind.

Wenn die Konstanten k_1 k_2 k_3 k_4 der elektrolytischen Dissoziation bekannt sind, ist aus diesen k_0 und mithin der Grad der Hydrolyse ohne weiteres zu berechnen. Wir haben z. B. für $NaCH_3COOH$ folgende Daten (bei 25°).

Für NaOH ist in 0,0001 Lösung $\alpha = 0{,}988$, also $k_3 = \frac{(0{,}988)^2}{1 - 0{,}988} \cdot 0{,}000\,1 = 0{,}008\,131$

„ CH_3COOH ist bei 25° $k_2 = 0{,}000\,018\,1$

„ CH_3COONa ist $k_1 = \frac{(0{,}84)^2 0{,}1}{1 - 0{,}84} = 0{,}441$

„ H_2O ist $k_4 = \frac{(0{,}000\,000\,002)^2}{1} \cdot 55{,}5$[1].

Wir finden dann die Konstante $k_0 = 0{,}000\,000\,000\,62$ und für eine 0,1 normale Lösung von Natriumacetat den Grad der Hydrolyse

$$k_0 \cdot 0{,}1 \cdot 55{,}5 = x \cdot x,$$

wo x den Gehalt an freier Säure und Basis bezeichnet: $x = 0{,}000\,006$. Da nun 0,1 gr.mol CH_3COONa vorhanden sind, beträgt der hydrolytische Zerfall 0,006%. Shields[2] fand experimentell 0,008%, was in Anbetracht der Unsicherheit mancher von uns eingesetzter Zahlenangaben befriedigend mit der Berechnung übereinstimmt.

Aus der gemessenen Hydrolyse kann, wenn die andern Daten gegeben sind, natürlich umgekehrt die Dissoziation des Wassers errechnet werden[3].

Eine experimentelle Bestimmung der Hydrolyse ist möglich durch alle Methoden, welche die Wirkung freier H·- und OH'-Ionen erkennen lassen, ohne dieselben zu vernichten, wie z. B. Katalyse der Ester, Rohrzuckerinversion usw.[4]).

Im folgenden sind einige hydrolytische Dissoziationsgrade nach Messungen von Shields[5], Walker[6], Bruner[7], Ley[8], Kahlenberg, Davis und Fowler[9], Naumann und Rücker[10], Carrara und Vespignani[11] mitgeteilt.

0,1 norm. bei 25°	KCy	1,12%	norm. bei 55°	$Al_2(SO_4)_3$	0,52%	0,08 norm.	NH_4Cl	0,08%
	Na_2CO_3	3,17		$AlCl_3$	0,73	0,02 „	$FeCl_3$	29,5
	$Na_2B_4O_7$	0,5		$CuSO_4$	0,095	„ „	$CuSO_4$	0,06
	CH_3COONa	0,008		$HgCl_2$	0,2			
	$FeCl_3$	10						
	$SnCl_4$	100	0,004 norm.	$HgCl_2$	1,64			

Mit zunehmender Verdünnung wird die Hydrolyse im allgemeinen stärker, weil die aktive Masse des Wassers größer wird[12]. So ist für

0,12 norm.	$FeCl_3$	die Hydrolyse	7,9%
0,05		bei 40°	15,0
0,001			85,0

Die Erhöhung der Temperatur läßt die Hydrolyse größer werden, vor allem weil die Dissoziation des Wassers stark ansteigt[13].

$AlCl_3$	t = 40°	Hydrol. 3%	KCy	t = 10°	Hydrol. 1,5%
n = 0,03	80°	5%	n = 0,05	25°	1,7%
	100°	8%		40°	2,1%

Die Belichtung scheint die Hydrolyse zu vergrößern[14].

Wenn bei der Hydrolyse eines Salzes freie Basis und Säure nebeneinander auftreten,

[1]) Vgl. Nr. 201, Anm., unter Rücksicht darauf, daß der Normalgehalt des Wassers 55,5 ist. — [2]) Shields, Z. phys. Chem. **12** 167. — [3]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **12** 823. — [4]) Eine sehr originelle, wenn auch noch nicht einwandsfreie Methode, s. Farmer, Proc. Chem. Soc. **17** 129. — [5]) Shields, Z. phys. Chem. **12** 167. — [6]) Walker, ebd. **32** 137. — [7]) Bruner, ebd. **32** 133. — [8]) Ley, Ber. Chem. Ges. **30** 2192. — [9]) Kahlenberg, Davis und Fowler, Journ. Am. Chem. Soc. **1893** 1. — [10]) Naumann und Rücker, Journ. pr. Chem. (2) **74** 209. — [11]) Carrara und Vespignani, Gazz. Chim. 30 II 35. — [12]) Goodwin, Z. phys. Chem. **21** 1. — [13]) Bruner, Z. phys. Chem. **32** 133; Madsen, ebd. **36** 290. — [14]) Kohlrausch, Z. phys. Chem. **33** 257.

so ist doch stets zu berücksichtigen, daß das Produkt der Konzentrationen $H^{\cdot} \cdot OH'$ zwar verschoben, niemals aber im Betrage verändert werden kann, denn sonst würde ein Widerspruch zur Isotherme des Wassers vorliegen. Es bilden sich stets äquivalente Mengen freier Säure und Basis, und wenn die Säure stark zerfallen ist (z. B. HCl beim $FeCl_3$), wird die Zahl der $H^{\cdot}$-Ionen groß sein, die der OH'-Ionen aber schwach. Die Lösung von $FeCl_3$ hat daher mehr $H^{\cdot}$-Ionen als reines Wasser und reagiert sauer, obwohl die Menge freier Basis, die zur Bindung der Säure erforderlich wäre, daneben vorhanden ist. Umgekehrt reagieren Lösungen von Na_2CO_3, KCy usw. stets alkalisch, da sie mehr $OH^{\cdot}$-Ionen enthalten als reines Wasser.

Wird eine zweibasische Säure mit Alkali neutralisiert, so treten ihre beiden Affinitäten mit verschiedener Stärke hervor. Während die erste so stark ist, daß sie völlig gesättigt wird, tritt bei der zweiten ein mehr oder weniger großer hydrolytischer Zerfall ein. Die Kohlensäure bildet leichter „saure" Salze als die Schwefelsäure, der Schwefelwasserstoff scheint sogar ausschließlich saure Salze zu bilden, selbst die Alkalisulfide sind nur in ganz konzentrierten Lösungen neutral.

Für den Gebrauch der Indikatoren ist die Hydrolyse insofern von Bedeutung, als die Salzbildung mit einem schwach sauren Indikator durch eine starke Basis zwar glatt vor sich geht, bei Titration mit einer schwachen Basis werden aber infolge der Hydrolyse nicht alle $H^{\cdot}$-Ionen entfernt, selbst wenn Säure und Basis schon in äquivalenten Mengen vorhanden sind, und der erwartete Farbumschlag bleibt aus.

6. Kapitel.

Wärmetönung der elektrolytischen Dissoziation.

220. **Dissoziationswärme.** Der Zerfall der Moleküle in Ionen ist mit einer meist negativen Wärmetönung verbunden, die in manchen Fällen indessen auch das entgegengesetzte Vorzeichen haben kann.

Die annähernde Bestimmung derselben ist in folgender Weise möglich.

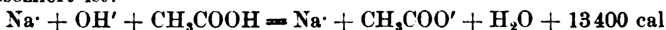
I. Wenn die nahezu vollständig dissoziierten NaOH und HCl zusammengebracht werden, so spielt sich die Reaktion ab



$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O + 13700 \text{ cal}$$

Da NaCl ebenfalls vollständig dissoziiert ist, kommt der ganze Vorgang darauf hinaus, daß die Ionen OH' und $H^{\cdot}$ zu nichtdissoziiertem Wasser zusammentreten. Die Dissoziation des Wassers würde also unter Verbrauch von 13700 cal erfolgen (vgl. Nr. 222).

Wenn nun NaOH mit CH_3COOH zusammenkommt, so haben wir — da Essigsäure sehr wenig dissoziiert ist:



$$Na^{\cdot} + OH' + CH_3COOH = Na^{\cdot} + CH_3COO' + H_2O + 13400 \text{ cal}$$

Die frei werdende Wärme ist hier um 300 cal kleiner, und da die Essigsäure sich nach Maßgabe des Verbrauchs ihrer wenigen $H^{\cdot}$-Ionen immer weiter zersetzt hat und schließlich genau wie vorhin 1 gr.mol H_2O gebildet wurde, liegt es nahe anzunehmen, daß die fehlenden 300 cal beim Zerfall der Essigsäure verbraucht sind.[1])

Nehmen wir statt der Essigsäure die ebenfalls sehr wenig dissoziierte HF, so beträgt die Neutralisationswärme 16270 cal, also 2570 cal mehr, und wir schließen daraus, daß dieser Betrag bei der Dissoziation der HF frei geworden ist.

Hat man statt der Basis NaOH die schwächere NH_4OH neben HCl, so ist die Wärmetönung 12200 cal, d. h. der Zerfall des NH_4OH verbraucht 1200 cal.

II. Wenn das völlig dissoziierte NaF mit HCl zusammengebracht wird, so tritt die Reaktion ein:



$$Na^{\cdot} + F' + H^{\cdot} + Cl' = HF + Na^{\cdot} + Cl' - 2360 \text{ cal}$$

Der Zusammentritt von $H^{\cdot} + F'$ hat also -2360 cal verbraucht, woraus wir die Dissoziationswärme zu $+2360$ cal erhalten. Dies stimmt mit dem obigen Werte annähernd überein.

Wenn $AgNO_3$ durch KCl ausgefällt wird, so treten $Ag^{\cdot}$- und Cl'-Ionen zusammen, und festes AgCl scheidet sich aus. Die Wärmetönung dabei beträgt $+16000$ cal. Sie besteht aus der (negativ gerechneten) Dissoziationswärme des AgCl und seiner (ebenfalls negativ gerechneten) Lösungswärme. Für wenig dissoziierte Salze, z. B. $HgCl_2$, ist letztere aber positiv

[1]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **4** 96, **9** 339.

und sehr klein, etwa 360 cal. Wir können sonach annehmen, daß etwa der Betrag von — (16000 — 360) = — 15640 cal auf die Dissoziationswärme des $AgCl$ entfallen wird.

III. Auch aus der Verdünnungswärme[1]) und der Wärmetönung bei der Verteilung des Elektrolyten[2]) kann die Dissoziationswärme annähernd ermittelt werden.

IV. Ganz analog wie für die Lösungswärme (Nr. 145) und die Reaktionswärme (Nr. 180) haben wir hier auch die Beziehung

$$q = -\frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \log \text{nat} \frac{k_2}{k_1},$$

wo k_2 und k_1 die Dissoziationskonstanten für T_1 und T_2 sind. Es ist für Essigsäure bei

$$T_1 = 273 + 10^0 \qquad k_1 = 0{,}000\,017\,9$$
$$T_2 = 273 + 40^0 \qquad k_2 = 0{,}000\,018\,7$$

also q = — 256 cal. [Oben fanden wir — 300 cal.][3])

221. **Dissoziation des Wassers.** Der Dissoziationsgrad des Wassers ist auf verschiedene voneinander unabhängige Methoden bestimmt worden.

I. Die Leitfähigkeit des reinen Wassers fanden Kohlrausch und Heydweiller[4]) bei 18° (vgl. Nr. 199) zu 0,000 000 038 4. Die Ionenkonzentration berechnet sich dann (Nr. 201, Anm. 5) zu 0,000 000 0784, und da der Normalgehalt des Wassers 55,55 beträgt, der Dissoziationsgrad zu $1{,}4 \cdot 10^{-9}$.

Mit steigender Temperatur nehmen die Leitfähigkeit und der Dissoziationsgrad zu. Nach Noyes und Yagoro Koto[5]) ist letzterer

0°	$\alpha = 0{,}63\ 10^{-9}$	50°	$\alpha = 4{,}47\ 10^{-9}$
18	= 1,41	100	= 12,4
25	= 1,90	218	= 25,5

für 25° beträgt die Ionenkonzentration hiernach $1{,}07\ 10^{-}$.

Die Leitfähigkeit und Dissoziation nimmt um etwa 6 % pro Grad zu. Das reinste Wasser nimmt bei Berührung mit Luft von dieser so viel auf, daß k = 0,000002 wird. Der Temperaturkoëffizient sinkt dabei auf 2 %.

II. Aus der katalytischen Wirkung der $H^{\cdot}$-Ionen oder der verseifenden Wirkung der OH'-Ionen kann deren Konzentration ermittelt werden (vgl. Nr. 174). Wijs[6]) fand bei 25° $c = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$.

III. Aus der Hydrolyse des Natriumacetats berechnete Arrhenius[7]) bei 25° $c = 1{,}1\ 10^{-7}$ (vgl. Nr. 219).

IV. Die elektromotorische Kraft der Säure-Alkalikette (vgl. Nr. 228) lieferte Ostwald[8]) den Wert $c = 0{,}8\ 10^{-7}$ bei 19°. Für die Temperatur 25° würde sein: $c = 1{,}19\ 10^{-7}$.

Daß auf so verschiedene Weisen so gut übereinstimmende Werte einer schwer zu messenden Größe gefunden wurden, ist ein hervorragender Beweis für die Richtigkeit der Rechnungen und ihrer Grundlagen.

222. **Neutralisationswärme.** Wie bereits in Nr. 220 auseinandergesetzt wurde, stellt die Wärmetönung bei Neutralisation starker Basen und Säuren die (negativ gerechnete) Dissoziationswärme des Wassers dar. Weil also der chemische Vorgang im Grunde stets derselbe ist, nämlich der Zusammentritt von $H^{\cdot}$ und OH', muß die Wärmetönung auch stets denselben Wert haben, unabhängig von der Natur der Säure und Basis.

Man hat in der Tat für 0,25 norm. Lösungen die Wärmetönung bei 0°[9]) für



$$KOH + HCl = 14760 \text{ cal} \qquad KOH + HNO_3 = 14750 \text{ cal}$$



$$NaOH + HCl = 14620 \text{ cal} \qquad NaOH + HNO_3 = 14690 \text{ cal}$$

Die Werte sind indessen abhängig von der Konzentration der Säure und Basis, indem sie für 0,5 norm. Lösungen um etwa 100 cal, für norm. Lösungen um 400 cal höher sind als

---

[1]) Petersen, Z. phys. Chem. **11** 174. — [2]) Hendrixson, Z. anorg. Chem. **13** 73. — [3]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **4** 96; Jahn, ebd. **16** 72; Euler, ebd. **21** 257; Bauer, ebd. **23** 409. — [4]) Kohlrausch u. Heydweiller, Wied. Ann. **53** 209, Z. phys. Chem. **14** 317; Tower, ebd. **18** 47. — [5]) Noyes u. Yagoro Koto, Am. Journ. Science **22** 75. — [6]) Wijs, Z. f. El. **12** 514; van Laar, ebd. **13** 736. — [7]) Arrhenius, Z. phys. Chem. **12** 823. — [8]) Ostwald, Z. phys. Chem. **11** 52; Arrhenius, ebd. **11** 826; Loewenherz, ebd. **20** 283, 25392. — [9]) Wörmann, Drud. Ann. **18** 775.

die obigen. Es liegt nahe, den Grund darin zu suchen, daß Basis und Säure nicht, wie wir näherungsweise annahmen, völlig dissoziiert sind, und daß der Mehrbetrag der Wärmetönung die Dissoziationswärme ihres noch nicht zerfallenen Anteils darstellt.

Mit steigender Temperatur wird die Wärmetönung um etwa 50 cal pro Grad kleiner. Der Zusammentritt des H· und OH′ erfolgt dann nicht mehr so vollständig, da die Dissoziation des Wassers ja ansteigt.

In alkoholischer Lösung ist die Neutralisationswärme eine andere, einmal weil Säure und Basis dort weniger dissoziiert sind. Man hat für die Neutralisation der Benzoësäure

in Wasser	mit KOH	13400	cal
	NH_4OH	12200	„
in Alkohol	mit KOH	6850	„
	NH_3	12643	„

Im letzten Falle findet zudem ein ganz andrer chemischer Vorgang statt als einfache Wasserbildung, denn die Elemente des Wassers fehlen.

Die Dissoziationswärme des Wassers kann aus seinem Dissoziationsgrade bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden (vgl. Nr. 220).

Wir haben: $T_1 = 273 + 10^0$ $c_1 = 56\ 10^{-9}$

$T_2 = 273 + 34^0$ $c_2 = 167$ „

woraus $Q = -13930$ cal bei etwa 20^0. (Gefunden wurde bei 18^0 13700 bis 13930 cal.)

7. Abschnitt. Elektrochemie.

1. Kapitel.

Elektromotorische Kräfte.

223. **Flüssigkeitsketten.** Weil die Ionen im Wasser mit verschieden großen Reibungswiderständen wandern, die H··Ionen, z. B. 5 mal so schnell wie die Cl′-Ionen, so muß bei der Diffusion von HCl in übergeschichtetes reines Wasser eine Trennung in dem Sinne erfolgen, daß die Wasserstoffionen voraneilen, während ein Überschuß von Chlorionen in der Lösung zurückbleibt. Hierdurch muß das elektrostatische Gleichgewicht gestört werden, d. h. es muß sich eine elektrische Spannungsdifferenz ausbilden.

Das Auftreten solcher Potentialunterschiede in Flüssigkeitsketten ist schon lange bekannt[1]), auch hatte Helmholtz[2]) deren Größe aus rein thermodynamischen Gesichtspunkten zu berechnen gelehrt. Nernst[3]) gab einen Weg an, auf Grundlage der Dissoziationstheorie und der osmotischen Arbeiten diese Vorgänge der Rechnung zu unterwerfen.

Nehmen wir an, daß zwei (vollständig dissoziierte) wässrige Lösungen von HCl aneinandergrenzen und daß die Strommenge von 96540 Coulomb z. B. in der Richtung von der verdünnten (c_1) zur konzentrierten (c_2) hindurchgeschickt wird. Dann werden (vgl. Nr. 202) $\frac{u}{u+v}$ äquivalente Kationen in der Stromrichtung $\frac{v}{u+v}$ äquivalente Anionen in entgegengesetzter Richtung die Grenzschicht passieren. Die Kationen werden dabei von der Kon-

[1]) Nobili, Ann. Chim. Phys. **38** 239 (1828); Du Bois-Reymond, Reicherts Arch. **1867** 453; Werner Müller, Pogg. Ann. **140** 114. — [2]) Helmholtz, Wied. Ann. **3** 201. [3]) Nernst, Z. phys. Chem. **2** 613 **4** 124; Wied. Ann. **45** 353; auch Planck, ebd. **39** 161 **40** 561 Messungen von Flüssigkeitsketten; außerdem Moser, Wied. Ann. **14** 62; Negbauer, ebd. **44** 737; Chanoz, Compt. Rend. **140** 1024 **141** 148.

zentration c_1 in die Lösung mit größerer Konzentration c_2 gebracht, wozu ein Arbeitsaufwand erforderlich ist. Umgekehrt ergibt der Übergang der Anionen einen Arbeitsgewinn und wir haben für die gesamte Arbeitsleistung (vgl. Nr. 91)

$$A = \frac{u}{u+v} R\,T \log \text{nat} \frac{c_2}{c_1} - \frac{v}{u+v} R\,T \log \text{nat} \frac{c_2}{c_1}.$$

Da nun $A = \Delta e \cdot 96540$ Coulomb, so muß eine dem wirkenden Strome (von c_1 nach c_2) entgegengesetzte elektromotorische Kraft (von c_2 nach c_1) existieren, für die wir nach obigem haben:

$$\Delta e = \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{R\,T}{96540} \log \text{nat} \frac{c_2}{c_1} \text{ Volt}$$

oder für $T = 20^0$, da $R = 8{,}322$ Voltcoulomb (vgl. Nr. 87 u. 19)

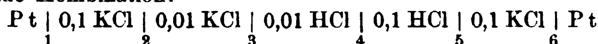
$$\Delta e = \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{8{,}322 \cdot 293}{96540 \; 2{,}3026} \log \frac{c_2}{c_1} \text{ Volt} = \frac{u-v}{u+v} 0{,}0577 \log \frac{c_2}{c_1} \text{ Volt.}$$

Die Richtung der Potentialdifferenz an der Grenze der Lösungen hängt von den numerischen Werten der u und v ab.

Im Falle zweiwertiger Ionen, wo jedes Grammolekül mit $2 \cdot 96540$ Coulomb behaftet ist, wäre $A = \Delta e \cdot 2 \cdot 96540$ Voltcoulomb zu setzen, die rechte Seite des schließlich für Δe gefundenen Ausdrucks, also noch durch 2 zu dividieren.

Die Berechnung bedarf einer Korrektion sobald die Verdünnungswärme nicht mehr zu vernachlässigen ist, denn diese tritt neben den osmotischen Arbeiten in die Rechnung (vgl. Nr. 157).[1])

Man kann eine solche Flüssigkeitskette nicht einfach aus den beiden fraglichen Lösungen und darin eingetauchten Platinelektroden aufbauen, da sonst das verschiedene Verhalten der letzteren gegen die verschiedenen Lösungen noch hinzukäme. Nernst vermeidet dies durch folgende Kombination:



$$\text{Pt} \underset{1}{|} 0{,}1\,\text{KCl} \underset{2}{|} 0{,}01\,\text{KCl} \underset{3}{|} 0{,}01\,\text{HCl} \underset{4}{|} 0{,}1\,\text{HCl} \underset{5}{|} 0{,}1\,\text{KCl} \underset{6}{|} \text{Pt}$$

Die E. M. K. 1 und 6 heben sich dann auf, da sie gleich und entgegengerichtet sind. Die E. M. K 3 und 5 sind entgegengesetzt und unterscheiden sich nur dadurch, daß wir einmal 0,1 das andere Mal 0,01 Lösungen haben. Dies ist aber — wie unten erörtert wird — belanglos. Diese beiden E. M. K. sind gleich und heben sich ebenfalls auf.

Es bleiben sonach nur übrig die E. M. K. 2 und 4. Wir haben die Wanderungsgeschwindigkeiten (Mittelwerte für 0,1 und 0,01 Lösungen nach Kohlrausch)

$$K = 58{,}5 \qquad H = 303 \qquad Cl = 59{,}2$$

und erhalten damit:

$$\Delta c_2 = \frac{58{,}5 - 59{,}2}{58{,}5 + 59{,}2} 0{,}0577 \log \frac{0{,}1}{0{,}01} \text{ Volt} = -0{,}000343 \text{ Volt,}$$

$$\Delta c_4 = \frac{303 - 59{,}2}{303 + 59{,}2} 0{,}0577 \log \frac{0{,}1}{0{,}01} \text{ Volt} = 0{,}03884 \text{ Volt.}$$

Die gesamte E. M. K. der Kette ist also 0,03918 Volt, da beide Potentialdifferenzen entgegengesetzt zu rechnen sind. Experimentell gefunden wurde 0,0362 Volt.

Ein Teil der Abweichung liegt daran, daß unsere Annahme vollständiger Dissoziation der Elektrolyte nicht zutreffend ist und wir als Ionenkonzentration nicht einfach c_1 und c_2 sondern $c_1 \alpha_1$ und $c_2 \alpha_2$ zu setzen haben. Mit Rücksicht hierauf haben wir im Ausdruck für Δe_2 zu setzen $\log \frac{0{,}1 \cdot 0{,}853}{0{,}01 \; 0{,}934}$ und für $\Delta e_4 \log \frac{0{,}1 \; 0{,}91}{0{,}01 \; 0{,}96}$ und erhalten so

$$\Delta e_2 = -0{,}00003297 \qquad \Delta e_4 = 0{,}03793 \qquad \Delta e = 0{,}03826$$

der Rest der Differenz zwischen Berechnung und Beobachtung dürfte auf die Ungenauigkeit der für die Wanderungsgeschwindigkeiten angenommenen Zahlen zurückzuführen sein.

Wenn nicht, wie im besprochenen Falle nur Potentialdifferenzen an der Grenze verschieden konzentrierter Lösungen desselben Elektrolyten, sondern solche zwischen Lösungen verschiedener Elektrolyten in Frage kommen, so ist die Berechnung nicht mehr so einfach und führt auf einen mathematisch nicht auflösbaren Ausdruck.[2]) Wenn wir zwei verschiedene Elektrolyten in derselben Konzentration haben, so vereinfacht sich die Beziehung zu: $\Delta e = 0{,}0577 \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$ wobei die Konzentration gänzlich herausfällt, also belanglos ist (s. oben).

---

[1]) Trevor, Journ. phys. Chem. **3** 95. — [2]) Planck, Wied. Ann. **40** 561.

Für die beiden Kombinationen: 0,1 HCl | 0,1 KCl und 0,01 HCl | 0,01 KCl haben wir in gleicher Weise: $\Delta e = 0{,}0577 \log \frac{303 + 59{,}2}{58{,}5 + 59{,}2} = 0{,}02877$ Volt.

Für verschiedene Elektrolyten und verschiedene Konzentrationen ist — wie bereits erwähnt — der aufzustellende Ausdruck mathematisch nicht lösbar. Durch ein Eingrenzungsverfahren berechnete Nernst die E. M. K. für 0,01 KCl | 0,1 HCl zu — 0,0551 Volt, für 0,1 KCl | 0,01 HCl zu — 0,010 Volt.

Haben wir also z. B. 0,1 KCl $\underset{1}{|}$ 0,1 HCl $\underset{2}{|}$ 0,01 KCl $\underset{3}{|}$ 0,1 KCl

so ist 1) — 0,0288, 2) 0,0551, 3) 0,0003
und $\Delta e = 0{,}0266$ (gefunden 0,0281).

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß man durch Zwischenschaltung eines Elektrolyten zwischen zwei andere die E. M. K. der Kette gänzlich verändert. Für die Kombination 0,01 HCl | 0,1 KCl haben wir $\Delta e = + 0{,}0109$ Volt.

Schalten wir 0,1 HCl ein, haben wir also 0,01 HCl | 0,1 HCl | 0,1 KCl so wird $\Delta e = - 0{,}0379 + 0{,}0288 = - 0{,}0091$ Volt.

Durch die Einschaltung sehr konzentrierter Lösungen kann mitunter freilich eine Vereinfachung des Systems erreicht werden.[1])

Wenn zwei identische Lösungen von verschiedener Temperatur miteinander in Berührung sind, so treten ebenfalls elektromotorische Kräfte auf, da die osmotischen Drucke der Ionen in beiden verschieden sind (vgl. Nr. 135). Messungen hierüber sind von Duane[2]) ausgeführt.

224. **Elektromotorische Kräfte der Metalle gegen ihre Lösungen.** Wie bereits früher erwähnt wurde (Nr. 76), führt die heutige Elektronentheorie zu der Auffassung, daß die negativen Elektronen in den Metallen frei beweglich sind und in einem elektrostatischen Gleichgewicht mit den positiv geladenen Metallatonen (oder Ionen) stehen.

Die Metallionen sind auch in wässriger Lösung existenzfähig, die freien negativen Elektronen aber nicht. Kommt nun ein Metall mit Wasser in Berührung, so verteilen sich die Metallionen zwischen Metall und Lösung nach einem ganz bestimmten Verteilungsverhältnis (vgl. Nr. 146). Dabei wird das elektrostatische Gleichgewicht im Metall aber gestört, die negativen Elektronen sind im Überschuß und erteilen der Metallelektrode ein negatives Potential gegen die Lösung. Hierdurch wird eine elektrostatische Anziehung auf die positiven Ionen ausgeübt, und diese wirkt der „Lösungstension" der Metallionen entgegen, so daß ein Gleichgewichtszustand eintritt. Je größer aber die Lösungstension des Metalles, d. h. je unedler dieses ist, desto höher wird sein negatives Potential gegen die Lösung werden.

Sind bereits Ionen des Metalles in der Lösung (als dissoziiertes Metallsalz) vorhanden, so wird das Verteilungsverhältnis hierdurch beeinflußt. Je konzentrierter die Salzlösung ist, desto weniger Ionen werden aus dem Metall austreten können, desto niedriger wird sein negatives Potential. Bei den edlen Metallen mit geringer Lösungstension kann es sogar vorkommen, daß (infolge des Verteilungsgleichgewichtes) überhaupt keine Ionen mehr aus dem Metall austreten, daß sogar solche aus der Lösung in die Elektrode eintreten. Dann nimmt das Metall naturgemäß ein positives Potential gegen die Lösung an.

---

[1]) Ostwald u. Tower, Z. phys. Chem. **20** 198; Bjerrum, ebd. **53** 428; Abegg u. Cumming, Z. f. El. **13** 17. — [2]) Duane, Wied. Ann. **65** 374.

Die Metallelektrode können wir somit auffassen als ein Ionenreseroir von bestimmter Konzentration C, die von der Temperatur abhängen kann, sonst aber für das betreffende Metall von konstantem Werte ist.

Durch ganz analoge Betrachtungen wie in Nr. 223 gelangen wir dann zu einem Ausdruck für die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der Lösung vom Ionengehalte c.

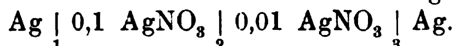
$$\Delta e = \frac{RT}{96540} \log \text{nat} \frac{C}{c} \text{Volt} = 0{,}0577 \log \frac{C}{c} \text{Volt bei } 20^0$$

oder im Falle zweiwertiger Ionen $= \frac{RT}{2 \cdot 96\,540} \log \text{nat} \frac{C}{c} = \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{C}{c} \text{Volt}.$

Wenn wir $c = 1$ einsetzen, so erhalten wir die Potentiale, welche die Metalle gegenüber ihren Salzlösungen annehmen, die an Ionen normal sind. Die experimentelle Bestimmung dieser Potentiale in absolutem Werte ist ziemlich schwierig und unsicher. Man hat daher das Potential als Nullpunkt angenommen, das Wasserstoff (gelöst in Platinelektroden) gegenüber seinen Lösungen hat, und findet dann folgende Vergleichszahlen:[1])

Na — 2,58	Fe — 0,33	Cu + 0,33
Mg — 1,48	Pb — 0,15	Ag + 0,77
Zn — 0,77	Ni — 0,09	Hg + 0,79
Cd — 0,38	H^2 0	Ag + 1,10

225. **Konzentrationsketten.** Da die E. M. K. einer Metallelektrode abhängig ist von der Konzentration der Salzlösung, so werden wir eine Differenz elektromotorischer Kräfte erhalten, wenn wir Elektroden desselben Metalles in Salzlösungen verschiedener Konzentrationen bringen, z. B. bei der Kette



$$\text{Ag} \underset{1}{|} 0{,}1\ \text{AgNO}_3 \underset{2}{|} 0{,}01\ \text{AgNO}_3 \underset{3}{|} \text{Ag}.$$

Für die 3 Potentialdifferenzen finden wir in Volt nach Nr. 223 u. 224

$$1.\ 0{,}0577 \log \frac{C}{0{,}1} \qquad 2.\ \frac{u - v}{u + v} 0{,}0577 \log \frac{0{,}1}{0{,}01} \qquad 3.\ -0{,}0577 \log \frac{C}{0{,}01}$$

was bei Addition ergibt: $\Delta e = -\frac{2v}{u+v} 0{,}0577 \log \frac{0{,}1}{0{,}01}$ Volt. Da nun: $u = 47{,}6$ für Ag und $v = 54{,}2$ für NO_3, und die Dissoziationsgrade für 0,1 $AgNO_3$ $\alpha = 0{,}813$, für 0,01 $AgNO_3$ $\alpha = 0{,}933$ betragen (vgl. Nr. 223), so ist $\Delta e = -\frac{2 . 54{,}2}{54{,}2 + 47{,}6} . 0{,}0577 \log \frac{0{,}1\ 0{,}813}{0{,}01\ 0{,}933}$ Volt $= -0{,}0578$ Volt, während experimentell 0,055 Volt gefunden wurden.

Sind die Konzentrationen der Silberlösungen sehr verschieden, so kann die E.M.K. der Konzentrationskette recht erhebliche Werte annehmen. Haben wir z. B. die Kette Ag | 0,1 $AgNO_3$ | AgCl + 1,0 KCl | Ag, so ist die Konzentration der rechten an AgCl gesättigten Lösung kleiner als 0,000 010 4 norm. (vgl. Nr. 200), da sie durch Gegenwart von KCl noch herabgesetzt ist.

Setzen wir die Isotherme des AgCl mit Berücksichtigung der Ionenkonzentration des KCl = 0,748 an, so wird die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-Ionen $= 1{,}44 . 10^{-12}$ erhalten.

Die E.M.K. der Konzentrationskette ist dann:

$$\Delta e = -\frac{2 . 54{,}2}{54{,}2 + 47{,}6} 0{,}0577 \log \frac{0{,}1 . 813}{1{,}44 . 10^{-12}} = -0{,}598 \text{ Volt}$$

während —0,51 Volt gefunden wurden. Die Abweichung rührt daher, daß sich hier nicht mehr allein das NO'_3-Anion, sondern auch das Cl'-Anion, sowie neben dem $Ag^{\cdot}$ auch das $K^{\cdot}$-Kation an der Stromleitung beteiligen und das Flüssigkeitspotential somit nicht mehr einfach zu berechnen ist.

Umgekehrt kann die Messung solcher Konzentrationsketten natürlich dazu dienen, die Löslichkeit schwerlöslicher Salze zu bestimmen, selbst in Fällen, wo die Methode

[1]) Neumann, Z. phys. Chem. **19** 193; Wilsmore, ebd. **36** 91. In andern Lösungsmitteln Messungen, z. B. v. Zecchini, Atti. Acc. Linc. (5) **16** 149.

der Leitfähigkeiten (Nr. 200) nicht mehr ausreichen würde. Beispielsweise wurde so die Löslichkeit des Merkurocyanids zu 2,7 10^{-35} gr.mol im Liter, die des Merkurosulfids in NaHS-Lösung zu 8,3 10^{-42} gr.mol im Liter ermittelt [1]).

Man kann eine Konzentrationskette auch in der Weise aufbauen, daß man die Konzentration C der Metallionen in der Elektrode verändert, z. B. indem man das fragliche Metall in verschiedener Menge in Quecksilber auflöst. Wenn man in $ZnSO_4$-Lösung zwei Elektroden aus Zinkamalgam mit den Zinkkonzentrationen $C_1 = 0{,}003366$ und $C_2 = 0{,}00011305$ gegeneinander schaltet, so berechnet sich die E.M.K. zu $\frac{0{,}0577}{2} \log \frac{0{,}003366}{0{,}00011305}$ Volt $= 0{,}0425$ Volt. Meyer [2]) fand 0,0433—0,0415 Volt.

Bei einigermaßen erheblicher Konzentration des Metalls im Amalgam ist die Differenz der C gegen die im reinen Metall dann freilich so gering, daß man das Potential des Metalles selbst erhält (Zn 4%, Pb 1%, Cd 14%).

Dasselbe wie für Amalgame gilt naturgemäß auch für andre Metallgemische. Hier kann die Messung der Potentiale auch Auskunft geben, ob nur feste Lösungen oder chemische Verbindungen der Komponenten vorliegen [3]).

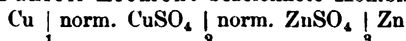
Auch im reinen Metall kann die räumliche Konzentration durch Dehnung oder Kompression verändert werden. Für ein gedehntes Metall ist C stets kleiner, es wird also weniger negativ gegen die Lösung sein als dasselbe Metall im gepreßten Zustande [4]).

226. **Galvanische Elemente aus Metallelektroden.** Wenn in eine Lösung, die an $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen normal ist, eine Zn- und eine Cu-Elektrode eingetaucht werden, so bewirken die Verteilungen der Metallionen, daß $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen in die Lösung einzutreten, $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen aber in das Cu-Metall auszutreten suchen. Dieser Tendenz wird Halt geboten durch die sich an den Elektroden ausbildenden Potentialdifferenzen (vgl. Nr. 224). Das Zn enthält einen Überschuß von negativen Elektronen, das Cu von positiven Metallionen.

Wird nun durch eine metallische Verbindung der Überschuß von negativen Elektronen vom Zink zum Kupfer übergeleitet, so kann die Verteilungstendenz der Metallionen weiter wirksam sein. Es geht also andauernd Zink in Lösung, und Kupfer schlägt sich nieder. Die treibende Kraft des Vorganges wird naturgemäß größer, wenn die Lösung an Zinksalz ärmer, an Kupfersalz reicher wird.

Man kann aus praktischen Gründen nun nicht beide Elektroden in die erwähnte gemeinsame Lösung tauchen, da sonst das Kupfer sich direkt auf der Zinkelektrode absetzen würde, sondern man trennt beide Lösungen durch ein Diaphragma. Für die obige Betrachtung ist dies freilich ohne Bedeutung, außer daß noch eine Flüssigkeitspotentialdifferenz zwischen beiden Lösungen hinzukommt.

Haben wir die als Daniell-Element bezeichnete Kombination


Cu $\underset{1}{|}$ norm. $CuSO_4$ $\underset{2}{|}$ norm. $ZnSO_4$ $\underset{3}{|}$ Zn

wo die Lösungen an Ionen normal sein sollen, so berechnen wir für Δe_2 nach Nr. 223, da $u_1 = 17{,}0$, $u_2 = 15{,}0$, $v = 30$

$$\Delta e_2 = \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{17{,}0 + 30}{15{,}0 + 30} = 0{,}00050 \text{ Volt}$$

was gänzlich zu vernachlässigen ist.

Für die E.M.K. an den Metallelektroden haben wir (vgl. Nr. 224)

$$\text{Cu} = +\,0{,}33 \qquad \text{Zn} = -\,0{,}77 \qquad \text{also } \Delta e = 0{,}33 + 0{,}77 = 1{,}10 \text{ Volt}$$

Wenn die Konzentrationen der Salzlösungen andre sind, z. B. die des $CuSO_4$ dreifach normal, die des $ZnSO_4$ 0,1 fach normal (beides auf Ionengehalt bezogen), so wird das Potential des Kupfers positiver um $\frac{0{,}0577}{2} \log \frac{3}{1} = 0{,}014$ Volt, das des Zinks negativer um

---

[1]) Immerwahr, Z. f. Elektroch. 7 477, 625; Z. anorg. Chem. 24 269; Goodwin, Z. phys. Chem. 13 577; Abegg und Cox, Z. phys. Chem. 46 1. — [2]) Meyer, Z. phys. Chem. 7 477; Wied. Ann. 40 244; Richards und Lewis, Z. phys. Chem. 28 1; Schöller, Z. f. El. 5 259; Spencer, ebd. 12 681. — [3]) z. B. Herschkowitsch, Z. phys. Chem. 27 122. — [4]) Bucherer, Z. f. Elektr. 2 217.

$\frac{0,0577}{2} \log \frac{1}{0,1} = 0,029$ Volt, so daß die E.M.K. des Elementes sich dann zu $1,10 + 0,014 + 0,029 = 1,143$ Volt ergibt.

Wird zur $CuSO_4$-Lösung 0,5 norm. KCy hinzugesetzt, so wird das Kupfer unedler und nimmt ebenfalls ein negatives Potential an, und zwar von $-0,947$ Volt[1]). Die E.M.K. des Elementes wird somit

$$\varDelta e = -0,947 + 0,77 = -0,177 \text{ Volt}$$

d. h. die Richtung des Stromes kehrt dann um, weil Cu unter diesen Verhältnissen noch unedler ist als Zn.

Hittorf[2]), der zuerst auf diese interessante Umkehrung hinwies, fand bei der Kette Cu | 2,27 KCy | $\frac{1}{2}$ K_2SO_4 | $\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$ | Zn, die E.M.K. $= -0,487$ Volt.

Von andern Elementen mit Metallelektroden sollen nur noch die oft zu Messungen benutzten Normalelemente erwähnt werden[3]). Die Kombination Zn | $ZnSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg mit gesättigten Lösungen (Clarkelement) hat die E.M.K. $= 1,4328 - 0,00119\,(t-15) - 0,000007\,(t-15)^2$ Volt. Das Westonelement Cd | $CdSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg hat E.M.K. $= 1,0186 - 0,000038\,(t-20) - 0,00000065\,(t-20)^2$ Volt[4]).

227. **Passivität der Metalle.** Es wurde zuerst von Hittorf[5]) beobachtet, daß manche unedle Metalle, die leicht in Lösung gehen, dies nicht mehr taten, d. h. edler wurden, wenn sie mit gewissen Lösungsmitteln in Berührung waren oder wenn Sauerstoff an ihnen entwickelt war. Die Metalle wurden dann inaktiv oder passiv.

Inaktivierend wirken vor allem Brom, starke HNO_3, H_2CrO_4, $HClO_3$ und Lösungen sauerstoffhaltiger Salze, während Passivität nicht eintritt in HCl, H_2SO_4, Chloriden usw. besonders in höheren Temperaturen.

Die Metalle Chrom, Eisen, Nickel, Aluminium, Mangan, sogar Zink werden im passiven Zustande edler sogar als Silber.

Zur Erklärung dieser Erscheinung sind verschiedene Vermutungen ausgesprochen worden. Finkelstein[6]) nahm an, daß dem aktiven Eisen das Symbol $Fe^{\cdot\cdot}$, dem inaktiven $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zukäme. Da auch im Metall Ionen vorhanden sind, wäre es gut möglich, daß auch hier wie in der Lösung verschiedene Ladungszustände existieren könnten. Fredenhagen[7]) glaubte, daß die Metalle inaktiv werden infolge einer schützenden Schicht von gasförmigem Sauerstoff, die vielleicht auch in der Oberfläche der Elektrode gelöst sein kann. Ruer[8]), Haber und Goldschmidt[9]), Gordon und Clark[10]) vertraten die Hypothese, daß die Metalle im passiven Zustande mit einer sehr dünnen schützenden Oxydhaut überzogen sind, der jedoch eine gewisse metallische Leitfähigkeit zukommen würde. Sackur[11]) versuchte die Passivität der Metalle mit ihrer mehr oder minder beträchtlichen katalytischen Wirksamkeit bei der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ in Verbindung zu bringen. Eine sichere Entscheidung über die Berechtigung dieser einzelnen Theorien ist zurzeit noch nicht möglich gewesen.

Die schon von Buff[12]) entdeckte Tatsache, daß eine Aluminiumelektrode den Strom hindurchläßt, wenn sie dabei Kathode, nicht aber, wenn sie Anode ist, wird in der Technik benutzt, um Wechselströme in Gleichstrom zu verwandeln, und steht mit den Passivitätserscheinungen ebenfalls in Zusammenhang.

228. **Elektromotorische Kraft der Gase.** Die meisten der in Frage kommenden Anionen sind nur im gasförmigen oder flüssigen Zustande

[1]) Immerwahr, Z. f. Elektr. **7** 480. — [2]) Hittorf, Z. phys. Chem. **10** 619. — [3]) W. Jäger, Normalelemente, Halle 1902. — [4]) Für die von der Weston Comp. gelieferten Elemente wird aber angegeben: EMK $= 1,01875 + 0,000005\,(t-10)$. — [5]) Hittorf, Z. phys. Chem. **25** 729 **30** 481 **34** 385. — [6]) Finkelstein, Z. phys. Chem. **39** 91. — [7]) Fredenhagen, ebd. **43** 1; Z. f. Elektr. **11** 857 **12** 797. — [8]) Ruer, Z. f. El. **11** 661. — [9]) Haber und Goldschmidt, ebd. **12** 49. — [10]) Gordon u. Clark, **12** 679. — [11]) Sackur, Z. f. El. **12** 637. — [12]) Buff, Lieb. Ann. **102** 296; Graetz, Z. f. El. **4** 67; Beetz, Wied. Ann. **2** 94; Streintz, ebd. **32** 116 **34** 751.

bekannt, und es lassen sich aus ihnen nicht wie aus den Metallen leitende Elektroden herstellen. Man kann sich aber die Eigenschaft des Platin, Palladium und andrer Metalle nutzbar machen, Gase in großer Menge zu absorbieren, und erhält so Elektroden, die sich gerade so verhalten, als wenn sie aus den Gasen selbst beständen.

Die Gase stehen dann ebenso mit den Ionen der Lösung im Verteilungsgleichgewicht. Da sie negativ in die Lösung eintreten, bleiben die Elektroden um so positiver zurück, je größer die „Lösungstension" der Gase ist, die freilich nicht mit der Löslichkeit im molekularen Zustande identifiziert werden darf. Analog wie für die Metalle haben wir folgende Anionen-Potentiale gegen Ionen-normale Lösungen derselben (bezogen auf $H^{\cdot} = 0$)[1].

HSO_4'	+ 2,6	Br'	+ 0,99	O''	+ 0,89
SO_4''	+ 1,9	J'	+ 0,52		
Cl'	+ 1,37	OH'	+ 0,88		

Wenn die Konzentrationen der Lösungen andre sind, verschieben sich die Potentiale in derselben Weise wie für die Kationen. Von speziellem Interesse sind die Potentiale der H·-, OH'- und O''-Ionen in folgenden normalen Lösungen:

	sauer	neutral	alkalisch
O''	1,23	+ 0,83	+ 0,43
OH'	1,68	+ 1,28	+ 0,88
H·	0	— 0,4	— 0,8

Ebenso wie bei den Metallelektroden können auch hier Konzentrationsketten zusammengesetzt werden und ebenso kann deren EMK hier umgekehrt zur Berechnung der Ionenkonzentration dienen.[2])

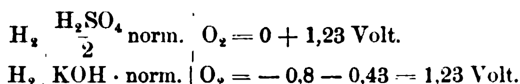
Hat man z. B. die E.M.K. der Kette: H_2 | HCl norm. | H_2O | H_2 = 0,4 Volt, so ist zu setzen, wenn x die H·-Ionenkonzentration im Wasser bedeutet:

$$0{,}4 = 0{,}0577 \log \frac{1}{x} \text{ und } x = 0{,}000\,000\,102$$

Die E.M.K. des Flüssigkeitspotentials haben wir dabei vernachlässigt, woraus sich auch die Abweichung des Wertes von den früher gefundenen erklärt (Nr. 221).

Auch galvanische Elemente lassen sich durch Kombination zweier Gaselektroden aufbauen und nach obigen Zahlen berechnen.

Wir haben so:



$$H_2 \mid \frac{H_2SO_4}{2} \text{ norm.} \mid O_2 = 0 + 1{,}23 \text{ Volt.}$$

$$H_2 \mid KOH \cdot \text{norm.} \mid O_2 = -0{,}8 - 0{,}43 = 1{,}23 \text{ Volt.}$$

Die E.M.K. der Knallgaskette wurde früher gewöhnlich zu 1,06 Volt angegeben. Doch ist jetzt der Wert 1,23 als festgestellt anzusehen, und es scheint erwiesen, daß der niedere Wert nicht dem O selbst, sondern einem in der Sauerstoffelektrode gebildeten Platinoxyde zukommt.[3])

In ganz analoger Weise ist die Chlorknallgaskette aufgebaut und gemessen worden: H_2 | HCl | Cl_2. Es ergab sich[4])

für norm. HCl	c = 1,366 Volt	0,01 HCl	1,546 Volt
0,1 HCl	1,485	0,001 HCl	1,587

Da die Löslichkeit der Gase in den Elektroden vom Drucke abhängig ist, wird ebenso die E.M.K. der Gaselektroden hiervon beeinflußt werden.[5])

Besondere Erwähnung verdienen noch die Oxydations- und Reduktionsketten. Wenn die Lösung einen Stoff enthält, der Sauerstoff abgeben kann, z. B. $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ usw., so wird eine starke Beladung der Elektrode stattfinden, und die Lösungstension des O in derselben wird ansteigen. Dasselbe gilt für Reduktionsmittel und die Wasserstoffelektrode.

---

[1]) Die Potentiale d. SO_4, HSO_4, OH sind in andrer Weise als durch Messung der E.M.K. zu finden (vgl. Nr. 233). — [2]) Ostwald, Z. phys. Chem. **11** 52. — [3]) Wilsmore, Z. phys. Chem. **35** 291; Bose, ebd. **38** 13; Czepinski, Z. anorg. Chem. **30** 1; Lorenz u. Hauser, ebd. **51** 81; Haber, ebd. **51** 356; Lewis, Z. phys. Chem. **55** 473; Nernst u. v. Wartenberg, Z. phys. Chem. **56** 544. — [4]) E. Müller, Z. phys. Chem. **40** 158. — [5]) z. B. Bose, Z. phys. Chem. **34** 701, **38** 101.

Die E.M.K., welche die Oxydationsmittel der Sauerstoffelektrode erteilen, kann als Maßstab ihrer oxydierenden Kraft angesehen werden.[1])

229. **Einfluß der Belichtung auf elektromotorische Kräfte.** Wir haben früher (Nr. 62) erwähnt, daß unter dem Einfluß der Lichtwellen die Elektronen in Schwingungen geraten und sich vom Ion loslösen können. Aus diesem Grunde wird der Übergang negativer Elektronen von einem Ion zum andern erleichtert. Es ist daher zu erwarten, daß auch die Potentiale der Elektroden gegen die Lösung durch Belichtung beeinflußt werden können und zwar besonders da, wo es sich um negative Ionen handelt. Die Lösungstension muß kleiner werden und die nicht belichtete Elektrode wird elektropositiver sein als die belichtete.

Dies wurde in der Tat konstatiert bei CuO- und AgS-Elektroden, die O''- und S''-Ionen abgeben[2]), sowie besonders für Halogenelektroden.[3]) Die E.M.K. zwischen sonst gleichen, aber verschieden stark belichteten Elektroden betragen stets nur wenige Millivolt und sind schwer zu messen, weil die Thermokräfte nicht auszuschalten sind.

2. Kapitel.

Zersetzung der Elektrolyte durch den Strom.

230. **Gesetz von Faraday.** Wenn ein galvanischer Strom durch eine elektrolytische Zelle hindurchgeht, so wandern die Kationen zur Kathode, scheiden sich dort ab und ihre Ladung wird durch negative Elektronen des Metalls gewissermaßen neutralisiert. Die Anionen geben an der Anode ihre negative Ladung ab und die freiwerdenden negativen Elektronen strömen zur Kathode in der äußeren Verbindungsleitung der Pole über. Wenn die Elektroden verschiedene Potentiale gegen die Lösung haben, so treibt diese Potentialdifferenz selbst den Strom der negativen Elektronen, andernfalls muß in den äußeren Teil des Stromkreises eine fremde EMK eingeschaltet werden, die dann eventuell bei genügender Stärke auch den Strom sogar in der entgegengesetzten Richtung gegen die natürliche EMK der Zersetzungszelle treiben kann.

Aus dem Mechanismus des elektrischen Ausgleichs zwischen den Elektroden folgt sofort, daß an beiden Elektroden der gleiche Umsatz negativer Elektronen eintreten muß, da sonst bald an einer Seite ungeheure freie Ladungen sich anhäufen würden.

Ziehen wir die Tatsache hinzu, daß auf jedem Gramm Äquivalent Ionen die gleiche Ladung von 96540 Coulomb haftet, so folgt sofort das empirisch von Faraday[4]) aufgestellte Gesetz, daß an beiden Elektroden chemisch äquivalente Mengen abgeschieden werden.

Da ein Strom von 1 Amp. in 1 Sekunde 0,001118 gr Silber ausfällt und das Atomgewicht des Silbers = 107,93 anzunehmen ist, so wird 1 gr.atom Silber durch 96540 Amp.sec niedergeschlagen, und seine elektrische Beladung im Ionenzustand ergibt sich zu 96540 Coulomb. Neuere Messungen liefern ein wenig andere Zahlen, doch soll der genannte Wert vorläufig beibehalten werden.[5])

---

[1]) Bancroft, Z. phys. Chem. **10** 387; Peters, ebd. **26** 192; Ochs, Diss. Basel 1895; Ostwald, Z. phys. Chem. **15** 399. — [2]) Rigollot, Compt. Rend. **121** 125; Buti, Atti Acc. Linc. **44** 170. Andere ähnliche Fälle siehe Bose, Z. f. El. **7** 672; Kochan, ebd. **9** 33. — [3]) Luggin, Z. phys. Chem. **14** 385; Egoroff, Journ. Russ. Phys. Ges. **9** 33; Luther, Z. phys. Chem. **30** 628. — [4]) Faraday, Experim. Researches **8** Nr. 916 (1834). — [5]) Vgl. hierzu van Dijk, Drud. Ann. **19** 249; Guthe, ebd. **20** 429; Richards u. Heimrod, Z. phys. Chem. **41** 302.

Faraday selbst glaubte, daß das Gesetz nicht streng gültig sei, infolge einer übergelagerten metallischen Leitung der Elektrolyte. Buff[1]) wies indessen nach, daß stets die abgeschiedene Menge der Stromstärke proportional und daß die chemische Äquivalenz streng gewahrt ist. Nernst und Ostwald[2]) lieferten denselben Nachweis bis zu den schwächsten Stromstärken herab.

Wenn ein Ion mit verschiedener Ladungsmenge behaftet sein kann, so wird auch die vom Strom ausgeschiedene Masse Materie in beiden Fällen im entsprechenden Verhältnis eine andere sein. In demselben Stromkreis erhielt Buff[3]) aus der Lösung von einwertigem Cu (in $CuCl_2$) 53 mgr, von zweiwertigem Cu (in $CuSO_4$), aber 26 mgr Metall. Sind in derselben Lösung zwei nur durch ihre Ladung verschiedene Ionenarten nebeneinander vorhanden (z. B. $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$), die naturgemäß in einem gewissen Gleichgewicht miteinander stehen, so wird zwar nur die eine Sorte abgeschieden, durch erneute Herstellung des Gleichgewichtes wird indessen auch die Konzentration der andern Ionenart vermindert.[4])

231. **Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse.** Die Reaktionen der abgeschiedenen Ionen untereinander oder mit den Elektroden liefern an den Austrittsstellen des Stromes oft Verbindungen, welche nicht die unmittelbaren Produkte der Elektrolyse sind. Von solchen sekundären Vorgängen kommen hauptsächlich die folgenden in Betracht.

I. Die abgeschiedenen Ionen treten zu Molekülen zusammen. So z. B. $2H = H_2$, $2O = O_2$ oder $3O = O_3$, $2OH = H_2O_2$, $2HSO_4 = H_2S_2O_8$, $2HCOO = HCOOH + CO_2$, $2CH_3COO = C_2H_6 + 2CO_2$, $2COOH - CH_2 - COO = COOH - CH_2 - CH_2 - COOH + 2CO_2$ (Kuppelung von Säureresten zu höheren Säuren).

Vor dieser Vereinigung sind die entladenen Ionen wohl kurze Zeit im freien Zustand vorhanden und können infolge ihrer noch ungesättigten Valenz lebhafter Verbindungen eingehen, als wenn dazu erst das Molekül zerrissen werden muß (Status nascendi). So soll z. B. auch elektrolytisches Chlor ein höheres Potential besitzen, als das gewöhnliche.[5])

II. Die Ionenreste reagieren mit dem Wasser. Bei sehr hohen Spannungen werden aus der Elektrolyse der H_2SO_4 auch SO_4-Ionen abgeschieden. Diese setzen sich dann mit H_2O um zu $H_2SO + O_2$. Für gewöhnlich findet diese sekundäre Reaktion aber nicht statt, sondern es werden aus der wässerigen Lösung von H_2SO_4 die leichter abzuscheidenden OH'-Ionen direkt in Freiheit gesetzt. Ebenso ist es irrtümlich anzunehmen, daß bei der Elektrolyse von Lösungen der Alkalisalze deren Kationen primär abgeschieden werden und erst sekundär den Wasserstoff frei machen.

III. Die Ionen reagieren mit den Molekülen des Elektrolyten selbst: $8H + HNO_3 = NH_3 + 3H_2O$.

IV. Die Ionen reagieren mit den Elektroden. So greift Chlor die Silberanode an: $Cl + Ag = AgCl$. Werden bei hohen Spannungen $Na^{\cdot}$- oder $K^{\cdot}$-Ionen an Quecksilberelektroden abgeschieden, so erhält man die betreffenden Amalgame. Vielleicht findet auch in anderen Metallen eine Lösung der Alkalimetalle statt und verursacht dort eine Lockerung und Zerstäubung derselben.[6])

Mitunter werden die mehrwertigen Ionen nicht vollständig entladen, sondern geben einen Teil ihrer Ladung ab und bleiben als Ionen niederer Wertigkeit in Lösung. So wird bei der Elektrolyse von Kupfersalzen unter gewissen Umständen das $Cu^{\cdot\cdot}$ nur zu $Cu^{\cdot}$ entladen, dies bildet mit dem Hydroxyl des Wassers schwerlösliches Cu_2O, und Kristalle desselben setzen sich auf der Elektrode ab.

Wenn die Metalle wie Cu, Zn, Sb, Fe usw. mit hohen Spannungen abgeschieden werden, so bilden sie in manchen Fällen zunächst Modifikationen von höherem Energiegehalt, die sich dann unter Energieabgabe zersetzen (z. B. explosives Antimon).[7])

232. **Zersetzungsspannungen.** Wie wir sahen, hat eine Zinkelektrode infolge ihrer Lösungstension das Bestreben, sich in einer Lösung von Zinksulfat aufzulösen, und dies gibt Anlaß zu einer Potentialdifferenz. Wenn nun

---

[1]) Buff, Lieb. Ann. **85** 1. — [2]) Nernst u. Ostwald, Z. phys. Chem. **3** 120. — [3]) Buff, Lieb. Ann. **110** 257. — [4]) Abegg u. Shukow, Z. f. El. **12** 457. — [5]) Beetz, Wied. Ann. **5** 1. — [6]) Bredig u. Haber, Ber. Chem. Ges. **31** 2741; Haber u. Sack, Z. f. El. **8** 245. — [7]) Gore, Pogg. Ann. **95** 173; Förster u. Seidel, Z. f. El. **4** 479; Förster u. Günther, ebd. **5** 16; Haber, ebd. **4** 413.

aber Zink aus der Lösung abgeschieden werden soll, so muß durch eine entgegengesetzte äußere EMK diese Potentialdifferenz überwunden werden. Es gibt also ein Minimum für die Größe der äußeren Kraft, unterhalb dessen die Abscheidung des Zink nicht möglich ist.

Selbstverständlich gilt genau dasselbe für die Abscheidung des Anions und so erhält man die Minimalspannung, bei welcher Zersetzung der Lösung eintritt — die Zersetzungsspannung — gleich aber entgegengesetzt der elektromotorischen Kraft, die das Element allein für sich liefern würde.

Wir können die Zersetzungsspannungen daher ohne weiteres aus den früher (Nr. 224) gegebenen Potentialen der einzelnen Elektroden berechnen. Für norm. HCl haben wir z. B, $\pi = 0 - 1{,}417 = 1{,}417$ Volt. Selbstverständlich ist die Zersetzungsspannung in derselben Weise wie die E.M.K. von der Ionenkonzentration abhängig. Wird also z. B. die $ZnSO_4$-Lösung allmählich bei der Elektrolyse erschöpft, so steigt die Zersetzungsspannung an der Kathode in entsprechender Weise an.

Wenn die Elektrolyse schneller vor sich geht, als Ionen zu ihnen hinwandern können, so tritt leicht eine Verarmung an den Elektroden ein, und die Spannung steigt, um so mehr, je größer die Stromstärke war. Aus dieser rein sekundären Ursache, die z. B. durch starkes Rühren der Lösung zum Teil vermieden werden kann, ist die Zersetzungsspannung auch von der Stromstärke abhängig.[1])

Sind in der Lösung mehrere Arten von Ionen vorhanden, z. B. in $AgNO_3$ und $Cu(NO_3)_2$, so werden die Ionen mit dem geringsten Potential zunächst abgeschieden. Die $Ag^{\cdot}$-Ionen werden niedergeschlagen bei $0{,}771 - 1{,}68 = -0{,}91$ Volt, die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen erst bei $0{,}329 - 1{,}68 = -1{,}35$ Volt. Es ist durch geeignete Wahl der Spannung für den elektrolysierenden Strom also möglich, die beiden Metalle analytisch zu trennen.

Wenn in zwei hintereinander in demselben Stromkreis eingeschalteten Zahlen $AgNO_3$ und $Cu(NO_3)_2$ elektrolysiert wird, so werden äquivalente Mengen der beiden Salze, also 170 gr $AgNO_3$ und $\frac{1}{2} \cdot 188$ gr $Cu(NO_3)_2$ zersetzt. Die Bildungswärmen betragen aber 23300 und 36200 cal, es scheint also, daß die gleiche Stromleistung verschiedenen chemischen Energiemengen äquivalent sei. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Zersetzungsspannung verschieden ist und daß die Stromarbeit gefunden wird zu:

$$AgNO_3 \quad 96540 \cdot 0{,}91 \text{ Voltcoul.} = 21100 \text{ cal}$$

$$\frac{1}{2} Cu(NO_3)_2 \quad 96540 \cdot 1{,}35 \quad " \quad = 31300 \quad "$$

was der Wärmetönung tatsächlich etwa entspricht (vgl. Nr. 179).

Die experimentelle Bestimmung der Zersetzungsspannung wird so ausgeführt, daß man die Elektrolyse mit ganz geringer Spannung versucht und letztere so lange verstärkt, bis ein merklicher Strom durch die Lösung hindurchgehen kann.[2]) Dabei bemerkt man nun, daß auch unterhalb der Zersetzungsspannung ein Strom hindurchgeht. Dies kann einmal daran liegen, daß Gaselektroden bei Abscheidung von Gasen sich erst sättigen müssen, daß also ihr Potential erst langsam ansteigt. Ferner tritt eine Depolarisation durch die im Elektrolyten gelöste Luft ein, sowie durch andere in der Lösung vorhandene Stoffe. Diese werden dabei verbraucht und wirken, solange der Verbrauch durch die Nachdiffusion aus der Umgebung gedeckt wird. Man kann also einen entsprechend schwachen Strom ohne merkliche Gegenspannung dauernd durch die Elektrolyten hindurchschicken (Reststrom).[3])

In den meisten Fällen wird man mehrere Zersetzungspunkte hintereinander finden, die sich durch plötzlich stärkeres Ansteigen des Stromdurchganges zu erkennen geben, entsprechend den verschiedenen nebeneinander vorhandenen Ionenarten. Bei Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure hat man z. B. bei

---

[1]) Jahn, Z. phys. Chem. **26** 385. **29** 77; Warburg, Wied. Ann. **38** 321, **41** 1; E. Neumann, ebd. **67** 500; Krüger, Z. phys Chem. **45** 1. — [2]) Leblanc, Z. phys. Chem. **8** 299, **12** 333; Glaser, Z. f. El. **4** 355; Wohlwill, ebd. **5** 52; Bose, ebd. **5** 153; Garrard, ebd. **6** 214; Gockel, Z. phys. Chem. **32** 607; Westhaver, ebd. **51** 65. — [3]) Salomon, Z. phys. Chem. **24** 54; Grassi, ebd. **44** 460; Nernst u. Merriam, ebd. **53** 235; Sackur, ebd. **54** 641; Danneel, Z. f. El. **4** 227.

1,23 Volt	Abscheidung der	O''	- Ionen und	$H^{\cdot}$ - Ionen
1,68 „	„ „	OH'	„ „	„
1,9 „	„ „	SO_4''	„ „	„
2,6 „	„ „	HSO_4'	„ „	„

In der Tat ist 1,23 Volt die E.M.K. der Knallgaskette (vgl. Nr. 228), 1,68 Volt die E.M.K. der Kette H_2 | H_2O | H_2O_2,[1]) 1,86 Volt die E.M.K. der Kette H_2 | H_2O | O_3.[2])

Auch wenn z. B. $Cu^{\cdot}$- neben $Cu^{\cdot\cdot}$ - Ionen vorhanden sind, erhält man mehrere Zersetzungspunkte.[3])

233. **Überspannungen der Gase.** Die Abscheidung des Wasserstoffs erfolgt mit den angegebenen Spannungswerten nur an glatten Platinelektroden. An Elektroden aus anderen Elektroden sind die Werte höher um gewisse konstante Beträge, die als Überspannungen bezeichnet werden.

Diese Überspannungen betragen nach Caspari[4])

an platiniertem Pt	0,005 Volt	Zn	0,70 Volt
Ni	0,21 „	Hg	0,78 „
Pb	0,64 „		

Coehn und Dannenberg[5]) geben etwas geringere Werte:

Pt	0,00 Volt	Pb	0,36 Volt
Fe	0,03 „	Hg	0,44 „
Cu	0,19		

Der Grund für diese Erscheinung wurde zunächst in der mehr oder weniger rauhen Beschaffenheit der Oberfläche gesucht. Coehn und Neumann[6]) wiesen aber nach, daß die Überspannung an flüssigem und festem Quecksilber nahe denselben Betrag erreicht, daß also die Oberfläche nur eine geringe Rolle spielen kann.

Wahrscheinlicher ist die von Coehn[7]) aufgestellte Vermutung, daß eine Beziehung zu der Löslichkeit des Wasserstoffs im Elektrodenmetall besteht, indem die Überspannung um so kleiner wird, je größer die letztere ist. An Pd wird der H_2 noch leichter abgeschieden als an Pt.

Ebenso sind auch für Sauerstoff Überspannungswerte gemessen[8]) worden. Dieselben sind jedoch unsicher, weil Oxydbildungen hier stark mitspielen.

234. **Elektrolyse geschmolzener Salze.** Außer den Salzlösungen leiten auch reine Salze in geschmolzenem Zustande den elektrischen Strom und werden elektrolytisch durch denselben zersetzt.

Der Grad der Dissoziation in solchen Salzschmelzen ist noch ziemlich unsicher. Abegg[9]) gibt für AgCl 1 %, Gordon[10]) für $AgNO_3$ 50 % an. Es scheint, daß auch hier Gemische besser leiten als reine Salze.

Die Zersetzungsspannungen sind ebenfalls verschiedentlich gemessen[11]) und durchweg verhältnismäßig niedrig gefunden worden. Auch sind in manchen Fällen mehrere Zersetzungspunkte festgestellt, deren Bedeutung indessen noch nicht erwiesen wurde.

---

[1]) Haber u. Patterson, Z. anorg. Chem. **51** 356. — [2]) Luther u. Inglis, Z. phys. Chem. **43** 203; Brand, Drud. Ann. **9** 468; Gräfenberg, Z. f. El. **8** 297, gibt hier allerdings niedere Werte. — [3]) Bodländer u. Storbeck, Z. anorg. Chem. **31** 1. 458. — [4]) Le Blanc, Z. phys. Chem. **12** 351; Caspari, ebd. **30** 89. — [5]) Coehn u. Dannenberg, Z. phys. Chem. **38** 609; s. auch Strasser u. Gahl, Z. f. El. **5** 11. Tafel, Z. phys. Chem. **34** 200; Tafel u. Emmert, ebd. **52** 349. — [6]) Coehn u. Neumann, Z. phys. Chem. **39** 353. — [7]) Coehn, Z. f. El. **6** 37; Wulf, Z. phys. Chem. **48** 87. — [8]) Coehn u. Osaka, Z. anorg. Chem. **34** 86. — [9]) Abegg, Z. f. El. **5** 535. — [10]) Gordon, Z. phys. Chem. **28** 302. — [11]) Gockel, Z. phys. Chem. **34** 529; Czepinski, Z. anorg. Chem. **14** 208; Garrard, ebd. **25** 273; Lorenz, ebd. **22** 241 bis **25** 436 u. ff.

3. Kapitel.

Energetik galvanischer Elemente.

235. **Typen galvanischer Elemente.** Die elektrische Energie der galvanischen Elemente wird geliefert durch das Bestreben eines Metalles (meist Zink), in Lösung zu gehen und die Wasserstoffionen dort zu ersetzen. Alle praktischen Verbesserungen laufen darauf hinaus, die Abscheidung des Wasserstoffs oder allgemein den Kathodenvorgang zu erleichtern.

Die einfachste Kette besteht aus Zink das in Schwefelsäure in Lösung geht und Wasserstoff abscheidet an einer Platin- oder Kohleelektrode (Voltakette). Die Spannung würde nach der Tabelle Nr. 224 zu 0,77 Volt anzusetzen sein, ist aber größer (0,9 Volt) weil die Lösung an Zn˙˙-Ionen nicht normal, sondern verdünnter ist. Die Zink-Elektrode muß amalgamiert werden, damit sich (infolge der Überspannung) der H_2 nicht an ihr selbst abscheidet sondern an der Kohleelektrode sobald der Stromkreis geschlossen und so der Elektronen-Ausgleich ermöglicht wird

In der Gegenelektrode muß die Konzentration des H_2 möglichst tief gehalten werden, um die Potentialdifferenz gegen die Lösung herabzusetzen. Dies geschieht indem man Stoffe in die Lösung bringt, welche den entladenen H_2 verbrauchen und am Eintritt in die Elektrode verhindern. Durch Einblasen von Luft steigt die E. M. K. der Voltakette bis auf 1,8 Volt an, durch Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ (Bunsen-Element). HNO_3 (Grove-Element) auf 1,9 Volt. Um einen Angriff dieser Oxydationsmittel auf das Zink in der Ruhe zu verhüten, trennt man die Lösungen durch poröse Tonwände usw.

Eine sehr elegante Methode, die Kathode zu depolarisieren und trotzdem eine oxydierende Wirkung auf die Zinkelektrode im gleichen Elektrolyten zu verhindern, besteht darin, ein schwerlösliches Oxydationsmittel (meist Mangansuperoxyd) in der Nähe der Kathode anzuhäufen. Die Lösung ist dort gesättigt und kann beim Arbeiten schnell ergänzt werden. An der Kathode ist die Wirkung durch den langen Diffusionsweg behindert (Leclanché-Element). Die E. M. K. beträgt 1,45 Volt.

Die Depolarisation kann auch in der Weise erreicht werden, daß man ein Kation mit geringerer Zersetzungsspannung als H_2 in die Lösung bringt, das dann an seiner Stelle abgeschieden wird z. B. Cu˙˙. Man erhält so die Daniell-Kette Zn | H_2SO_4 | $CuSO_4$ | Cu E. M. K. = 1,1 Volt. An Stelle der H_2SO_4 werden auch Sulfate (K_2SO_4, $MgSO_4$ usw.) verwendet (Meidinger). Der Vorteil liegt in geringerer Aktion auf das Zink in der Ruhe.

Im Cupron-Element von Lalande dient CuO als Depolarisator wie MnO_2 im Leclanché-Element. Der Elektrolyt darf nicht sauer sein um das CuO nicht zu zersetzen. Man hat hier Alkali gewählt, im Leclanché-Element aus demselben Grunde Salmiaklösung.

Die E.M.K. aller dieser Elemente ist nicht streng konstant, weil die Konzentrationsverhältnisse des Elektrolyten sich verändern. Zu Messungen dienen die Normal-Elemente, die zwei Metall-Elektroden in gesättigten Lösungen beständiger Salze derselben haben, z. B. Zn | $ZnSO_4$ | Hg_2SO_4 | Hg (Weston-Element) (Clark-Element) oder Cd | CdSO | $_4Hg_2SO_4$ | Hg. An Stelle des Zn und Cd werden Amalgame derselben von hinreichendem $^0/_0$ Gehalt verwendet (Nr. 225). Dieselben sind nicht in der Lage, dauernd Strom zu liefern, weil die Hg_2SO_4-Lösung bald erschöpft wird, zeichnen sich aber durch genau definierte Spannung und geringe Abhängigkeit von der Temperatur aus (Nr. 226).

236. **Beziehung zwischen E.M.K. und Wärmetönung nach Thomson.** Die Chemische Umsetzung im Daniell-Element besteht darin, daß 1 Äquivalent $= \frac{1}{2}$ gr.mol $CuSO_4$ durch $ZnSO_4$ ersetzt wird. Die Bildung von $\frac{1}{2}$ gr.mol $ZnSO_4$ in wässriger Lösung macht 124250 cal frei, die Bildung von $\frac{1}{2}$ gr.mol $CuSO_4$ 99200 cal. Die obige Ersetzung ist also mit einer Wärmeentwicklung

$Q = 124550 - 99200$ cal $= 25050$ cal verbunden, wenn ein Äquivalent umgesetzt wird.

Nehmen wir zunächst an, daß diese freiwerdende Wärmetönung vollständig in elektrische Energie umgesetzt wird, so haben wir als Stromarbeit, wenn e die Spannung des Elementes bezeichnet:

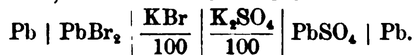
$$e.\,96\,540 \text{ Voltcoulomb} = e.\,96\,540 \,.\, 0{,}2394 \text{ cal}$$

und so haben wir $e = \frac{Q}{23110}$ Volt. (Thomsonsche Regel.)[1]) Im vorliegenden Falle also $e = \frac{25050}{23110}$ Volt $= 1{,}085$ Volt, während experimentell 1,093 Volt gefunden wird.

Die Voraussetzung, daß $A = Q$, daß also die gesamte Wärmetönung als Stromarbeit wieder erscheint, die der Thomsonschen Regel zugrunde liegt, ist aber meist nicht zutreffend, wie Thomson[2]), Braun[3]) und besonders Helmholtz[4]) zeigten. Fast alle galvanischen Elemente erwärmen sich oder kühlen sich bei der Arbeit ab, und daher gibt die Thomsonsche Regel unzuverlässige Werte.

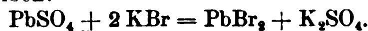
Haben wir z. B. die Kette Ag | AgCl | $ZnCl_2$ | Zn so macht die Bildung von $\frac{1}{2}ZnCl_2$ im Wasser 55425 cal frei, während die Zersetzung von 1 gr.mol AgCl 29400 cal Wärmeaufwand erfordert. Hier ist also $Q = 55425 - 29400$ cal und es wäre $e = 1{,}125$ Volt (gefunden wird 1,015 Volt).

Die Thomsonsche Regel kann sogar der Richtung nach falsche elektromotorische Kräfte liefern, z. B. im Falle der Kette:



$$Pb \mid PbBr_2 \left| \frac{KBr}{100} \right| \frac{K_2SO_4}{100} \left| PbSO_4 \mid Pb. \right.$$

Die Reaktion würde hier so verlaufen, daß links Pb in Lösung geht und daß sich $PbBr_2$ bildet auf Kosten des KBr, während rechts $PbSO_4$ zersetzt und K_2SO_4 gebildet wird. Die Reaktion wäre zu schreiben:



$$PbSO_4 + 2\,KBr = PbBr_2 + K_2SO_4.$$

Die Bildungswärmen betragen pro Äquivalent:

$$\tfrac{1}{2}PbBr_2 \quad 29810 \text{ cal} \qquad \tfrac{1}{2}PbSO_4 \quad 108\,000 \text{ cal}$$

$$\tfrac{1}{2}K_2SO_4 \quad 169100 \text{ cal} \qquad \tfrac{1}{2}KBr \quad 39200 \text{ cal.}$$

Wir hätten also bei der angegebenen Umsetzung einen Energiegewinn von $Q = 710$ cal und nach der Regel von Thomson die E. M K. $= 0{,}0370$ Volt zu erwarten. Klein[5]) fand aber, daß der Strom im Sinne der entgegengesetzten Reaktion verläuft mit der Spannung von $e = 0{,}0459$ Volt bei 20°. das heißt die Wärmemenge von -710 cal wird von außen aufgenommen.

237. **Beziehung zwischen E.M.K. und Wärmetönung nach Helmholtz.** Wir sahen im vorigen, daß die Thomsonsche Regel nicht immer gültig ist, weil der Betrag der Arbeitsleistung A nicht immer mit der Wärmetönung Q übereinstimmt, sondern bald kleiner oder größer ist und das Element sich infolgedessen bei der Stromlieferung erwärmt oder abkühlt.

Wenn $Q > A$, so wird der Betrag $Q - A$ an die Umgebung abgegeben. Dabei kann um so mehr Arbeit geleistet werden, je kälter die Umgebung ist. Die Vermehrung der Arbeitsleistung bei einer Änderung der Außentemperatur dT ist (Nr. 27).

$$\frac{dA}{-dT} = \frac{Q - A}{T}$$

[1]) Thomson, Phil. Mag. (4) 2 429. — [2]) Thomson, Wied. Ann. **11** 246. — [3]) Braun, ebd. **17** 593. — [4]) Helmholtz, Sitzb. Berl. Ak. 1882. — [5]) Klein, Z. phys. Chem. **36** 361.

Da nun A beim Umsatz von 1 gr.mol im Element = e · 96540 Voltcoulomb, so ist $\frac{-dA}{dT} = \frac{-de}{dT}$ 96540 Voltcoulomb, so daß schließlich

$$\frac{-de}{dT} = \frac{Q-A}{T\ 96540}\ \text{Volt.}$$

Diese von Helmholtz[1]) aufgestellte Formel lehrt uns, daß, wenn $Q > A$ ist, also Wärme an die Umgebung abgegeben wird, das Element sich eventuell erwärmt und daß die E.M.K. dann mit steigender Temperatur abnimmt. Das Umgekehrte tritt ein, wenn $Q < A$ ist.

Kennen wir zwei von den drei Größen Q, e, $\frac{de}{dT}$, so sind wir hiernach imstande, die dritte zu berechnen.

Für das Daniellelement haben wir z. B. Q = 25 050 cal, e = 1,093 Volt, also A = 1,093 · 96540 Voltcoulomb. Wir berechnen hiernach

$$-\frac{de}{dT} = \frac{1}{T}\left(\frac{25050}{23110} - 1,093\right) = 0,000\,029\ \text{Volt bei}\ T = 273$$

während experimentell 0,000 034 Volt gefunden wurde.

Da der Temperaturkoëffizient positiv ist, arbeitet das Daniellelement also unter Abkühlung, und zwar werden bei Umsetzung eines gr.mol

$$Q - A = -0,000\,034 \cdot 96\,540 \cdot 273\ \text{Voltcoulomb} = -214\ \text{cal}$$

der Umgebung entzogen.

Für die in Nr. 236 erwähnte Kette von Bleibromid—Bleisulfat ist nach Klein[2])
$e = 0,045\,9$ Volt bei 20° C $\frac{de}{dT} = 0,000\,199$ Volt. Wir haben dann:

$$Q - A = -0,000199 \cdot 23110 \cdot 293\ \text{cal}$$
$$= -1348\ \text{cal}$$
$$A = 0,0459 \cdot 23110\ \text{cal} = 1060\ \text{cal}$$
$$\text{woraus}\ Q = -286\ \text{cal}$$

Wir fanden oben, daß die Reaktion mit Wärmeverbrauch von 710 cal verläuft, was hiermit genügend übereinstimmt in Anbetracht des Umstandes, daß die letztere Zahl nur die Differenz soviel größer ist und diese kaum bis auf 1 %, sicher sein dürfte.

Das Element entnimmt also seine ganze Energie im Betrage von 1060 + 286 cal dem Wärmevorrat der Umgebung.

Die E.M.K. der galvanischen Elemente ist vom Druck abhängig, sobald die Umsetzung in ihnen mit einer Änderung des Volumen verbunden ist[3]). Messungen ergaben den Druckkoëffizienten für 1 Atm.[4])

Daniell-Element	+ 0,000 05 Volt	Bunsen-Element	— 0,004 05 Volt
Volta-Element	— 0,006 00 „	Knallgaskette	+ 0,008 45 „

238. **Zusammenhang zwischen Zersetzungsspannung und Löslichkeit.** Wenn wir die Zersetzungsspannung einer ionennormalen Lösung von AgJ aus den in Nr. 224 und 228 mitgeteilten Zahlen berechnen, so erhalten wir: + 0,77 — 0,52 = + 0,25 Volt, d. h. hier würde der Polarisationsstrom des Elementes in der Richtung des elektrolysierenden Stromes fließen, die Lösung würde sich also von selbst zersetzen. Existenzfähig wäre höchstens eine Lösung, für welche durch Änderung der Konzentration das Potential = 0 würde.

Um diese Konzentration zu ermitteln, setzen wir die Beziehung an:

$$\frac{0,251}{2} = 0,057\,7 \log \frac{1}{x}\ ^{5)}$$

$$x = 0,006\,9\ \text{gr.mol}$$

Dies wäre die Maximalkonzentration einer existenzfähigen Lösung, tatsächlich sind jedoch

---

1) Helmholtz, Sitzb. Berl. Ak. 1882. Die experimentelle Prüfung unternahmen zuerst Czapski, Wied. Ann. **21** 209; Gockel, ebd. **24** 618; Jahn, ebd. **28** 491. — 2) Klein, Z. phys. Chem. **36** 361. — 3) Duhem, Potential thermodyn. p. 117. — 4) Gilbault, Compt. Rend. **113** 465; Braun, Z. phys. Chem. **1** 270. — 5) Die Hälfte der Potentialänderung entfällt auf jede Elektrode.

nur 0,000 000 4 gr.mol AgJ löslich. Wir können also auf diese Weise eine obere Grenze für die Löslichkeit aller Salze erhalten.

Einen Weg, annähernde Werte für die Löslichkeit selbst zu erhalten, gab Bodländer.[1]) Elektrolysiert man die gesättigte Lösung eines Salzes, das in genügender Menge ungelöst zugegen ist, so wird die Konzentration der Lösung nicht geändert, da ja das feste Salz den Verbrauch bei der Elektrolyse stets nachliefert. Der Prozeß kommt danach auf die Zersetzung des festen Salzes hinaus. Die Zersetzungsspannung einer Lösung von der Konzentration x ist:

$$E = \varepsilon_1 + \frac{0{,}0577}{n_1} \log \frac{1}{x} + \varepsilon_2 + \frac{0{,}0577}{n_2} \log \frac{1}{x} \text{ [2])}$$

wo ε_1 und ε_2, die früher in ionennormalen Lösungen gegebenen Werte für die beiden Ionen und die anderen Glieder die entsprechenden Reduktionen derselben auf die Konzentration x sind. Wir können den Ausdruck auch schreiben:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 0{,}0577 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \log x$$

Nach der Thomsonschen Regel haben wir für die E.M.K. des Polarisationselementes $E = \frac{Q}{23110}$ Volt, die ja der Zersetzungsspannung entgegengesetzt gleich ist. Kombinieren wir beide Formeln, so erhalten wir eine Beziehung, die uns gestattet, die einzige darin unbekannte Größe x zu berechnen

$$-\frac{Q}{23110} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 0{,}0577 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right) \log x$$

Für Jodsilber z. B., wo beide Ionen einwertig sind, ist $n_1 = n_2$, $Q = 13800$ cal und folglich:

$$-\frac{13800}{23110} = 0{,}25 - 0{,}0577\,(1 + 1) \log x$$

$$x = 0{,}000 \mid 000 \mid 088$$

während Kohlrausch 0,000 000 4 und Goodwin 0,000 000 01 fand. Die Abweichung erklärt sich erstens aus der Ungenauigkeit der Thomsonschen Formel, dann aus der Schwierigkeit, die Löslichkeit schwerlöslicher Niederschläge zu bestimmen.

Für Bleijodid ist $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, $Q = 19900$ cal, und wir finden $x = 0{,}0062$, während 0,002 gemessen wurde.

Die Methode erlaubt also, die Löslichkeit eines Salzes aus bekannten Daten wenigstens annähernd zu berechnen. Nach Bodländer ist

	x ber.	gef.
für NaJ	8	8,1
$\frac{1}{2}$ PbJ_2	0,01	0,006
NaCl	6,1	5,4
AgCl	0,000027	0,000012
$\frac{1}{2}$ $Zn(OH)_2$	0,000025	0,000021
TlOH	0,55	0,4
$\frac{1}{2}$ $Pb(OH)_2$	0,0008	0,00081
$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$	5,0	6,2
$\frac{1}{2}$ $PbSO_4$	0,00011	0,0003

239. **Beziehung zwischen der E.M.K. und chemischem Gleichgewicht.** Die Möglichkeit, die freie Energie einer Umsetzung aus der Arbeitsleistung eines galvanischen Elementes und anderseits aus der Gleichgewichtskonstante zu berechnen (vgl. Nr. 189), gibt uns ein Mittel an die Hand, aus gemessenen elektromotorischen Kräften Gleichgewichte chemischer Reaktionen zu ermitteln.

[1]) Bodländer, Z. phys. Chem. 27 55 — [2]) n_1, n_2 sind die Wertigkeiten der Ionen, vgl. Nr. 225.

Die Umsetzung des wenig löslichen Thallochlorids mit Kaliumsulfocyanat zu Thallosulfocyanat und Kaliumchlorid schreiben wir



$$TlCl + KCSN aq. = TlCSN + KCl aq.$$

wo der Zusatz aq. den gelösten Zustand bezeichnet. Wenn wir die Konzentrationen durch die eingeklammerten Formeln bezeichnen, haben wir die Isotherme $K = \frac{(TlCSN)\,(KCl)}{(TlCl)\,(KCSN)}$. Sind festes TlCl und TlCSN im Überschuß vorhanden, so ist die Lösung daran stets gesättigt, diese Konzentrationen sind daher konstant und es bleibt $K = \frac{(KCl)}{(KCSN)}$, was streng genommen besagt, daß das Verhältnis der freien Chlorionen und Sulfocyanionen konstant sein muß.

Knüpffer[1]) erreichte den Gleichgewichtszustand durch langes Schütteln von 1. KCSN mit TlCl, 2. KCl mit TlCSN, 3. KCSN, KCl, TlCl, TlCSN und fand K bei 20° als Durchschnitt mehrerer Versuche bei 1. 1,23, 2. 1,24, 3. 1,24.

Haben wir nun andrerseits eine galvanische Kette der Form



$$Tl \mid TlCl \mid KCl_\alpha \parallel KCSN_\alpha \mid TlCSN \mid Tl$$

wo die Anfangskonzentrationen der Kaliumsalze durch den Index α bezeichnet sind, und läuft der von derselben gelieferte Strom z. B. in dem Sinne, daß die Cl'-Ionen nach der KCSN-Lösung hinwandern (also in dem obigen Schema von rechts nach links), so werden diese dort KCSN in KCl und mittelbar TlCSN in TlCl umwandeln, bis die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Wir haben bei der Überführung der Cl'-Ionen aus der Anfangskonzentration α in die Gleichgewichtskonzentration x den Arbeitsgewinn pro 1 gr.mol = RT log nat $\frac{Cl_\alpha}{Cl_x}$. Ebenso werden die CSN-Ionen aus der Anfangskonzentration in die Gleichgewichtskonzentration gebracht, was die Arbeitsleistung RT log nat $\frac{CSN_\alpha}{CSN_x}$ bedingt. Wir haben somit im ganzen den Arbeitsgewinn $RT\left(\log nat \frac{Cl_\alpha}{CSN_\alpha} - \log nat \frac{Cl_x}{CSN_x}\right)$

$$= RT\left(\log nat \frac{Cl_\alpha}{CSN_\alpha} - \log nat\ x\right).$$

Die Arbeitsleistung ist andrerseits gegeben durch die elektrische Energie = e 96540 Voltcoulomb, so daß wir, da das Verhältnis der Anfangskonzentrationen bekannt ist, eine Beziehung haben, die uns nach Messung von e die Konstante K ergibt.

Ist das Verhältnis α der Anfangskonzentration = x, so wird die E.M.K. der Kette = 0. Knüpffer wählte nun α einmal größer, einmal kleiner als x und erhielt für

$$\text{Kette I } \alpha = 0{,}84, \quad e = 0{,}0105 \text{ Volt}$$

$$\log x = \frac{0{,}0105}{0{,}0577} \log 0{,}84 \quad x = 1{,}27$$

$$\text{Kette II } \alpha = 1{,}52, \quad e = -0{,}0048 \text{ Volt}$$

$$\log x = -\frac{0{,}0048}{0{,}0577} \log 1{,}52 \quad x = 1{,}25$$

Die Werte stimmen mit den oben auf ganz anderm Wege erhaltenen vorzüglich überein und erreichen so die Möglichkeit, x aus der E.M.K. der Ketten zu berechnen.

[1]) Knüpffer, Z. phys. Chem. 26 255.

Sachregister.

A.

Absorptionsspektrum 51.
Additive Eigenschaften der Salzlösungen 198.
Adsorptionsfähigkeit der Körper 135.
Aktivierung des Sauerstoffs durch Lichtwirkung 56.
Allotrope Modifikationen 115.
Allotrope Modifikationen, Schmelzpunkte mehrerer 122.
Amorpher Zustand 110.
Ampère 12.
Anomales osmotisches Verhalten der Salzlösungen, Erklärungsversuche 190.
Äquivalenz, Gesetz der chemischen 20.
Äquivalentgewichte, Bestimmung derselben 21.
Arbeitsleistung, maximale 17.
Atomgewicht, Bestimmung desselben 21.
— Einheit und Konstanz desselben 23.
Atomvolumen 42.
Ausdehnungskoeffizient der Gase nach Gay-Lassac 77.
Avogadrosche Regel 78.
— kinetische Begründung derselben 92.

B.

Bandspektrum 49.
Berthelots Regel des kritischen Koeffizienten 89.
Berthelots Principe du travail maximum 185.
Bildungswärme der Stoffe aus den Elementen 168.
Bildungswärme des Wassers 177.
Binnendruck von Flüssigkeiten 168.
Boylesches Gesetz 77.

C.

Calorie 11.
Chemial 13.
Chemische Kräfte, Größe derselben 27.
Chemische Kräfte, Natur derselben 28.
Chromophore 51.
Clausiussche Theorie der Stromleitung 192.
Compressionsarbeit der Gase bei isothermer Volumänderung 80.
Coulomb 12.
Complexe Verbindungen 39.

D.

Daltons Gesetz 126.
Dampfdichte, Bestimmung derselben 22.
Dampfdruckerniedrigung konzentrierter Lösungen 155.
— verdünnter Lösungen 147.
— von Lösung und gelöstem Stoff 136.
— und osmotischer Druck, ihre Beziehungen zueinander 148.
Dampfdruck von Flüssigkeiten und seine Abhängigkeit von der Temperatur 102.
Dampfdruck in Lösung flüchtiger Stoffe 157.
Desmotropie 32.
Dielektrizitätskonstante 60.
— im Zusammenhang mit dem Dissoziationsgrad 207.
Diffusion von Gasen 126.
— von Flüssigkeiten 127.
— von festen Körpern 128.
Dissoziation und chemische Natur der Elektrolyte 206.
Dissoziationsbeeinflussung 208.
Dissoziation, Temperatur und Druckeinfluß 182.
Dissoziationsgrad, Bestimmung desselben 202.
— verschiedener Elektrolyte 203.
— als Maß der Affinität 210.
— des Wassers 214.
Dissoziationsisotherme 205.
Dissoziationswärme 213.
Doppelsalze 40.
Doppelverbindungen 39.
Drapers Gesetz 58.
Druckgrößen beim Zusammenstoß von Flüssigkeitsmolekülen 95.
Dualistische Theorie 28.
Dyn 4.

E.

Elektrischer Lichtbogen, Entstehung desselben 69.
Elektrolyse geschmolzener Salze 225.
Elektromotorische Kräfte, Beeinflussung durch Belichtung 222.
— und chemisches Gleichgewicht, ihre Beziehungen zueinander 229.
— galvanischer Elemente, Druckkoeffizienten derselben 226.
Elektron, Erklärung desselben 62. 63.
— Masse desselben 65.
Elektronenstrahlung, negative 64.
— positive 65.
— der Stoffe 68.

Elektrostriktion 201.
Emanation 78.
Emission, Allgemeines über 48.
Energie, Erhaltung derselben 6.
— freie 18.
Energieinhalt der Gase 93.
Energieprodukt, Verschiebung desselben 13.
— Zerlegung desselben 7.
Entropie 9.
— Maximum derselben 17.
— Scheinbare Ausnahme von der Vermehrung derselben 15.
— Vermehrung derselben 14. 15.
Entzündungstemperaturen bei Explosionen 180.
Eutektische Gemische 160.
Expansion verd. Gase gegen das Vakuum 85.
Explosionsdruck 180.
Explosionstemperatur 180.

F.

Faradays Gesetz 222.
Feste Lösungen 136.
Flüssige Kristalle 112.
Flüssigkeitsketten 215.
Ficksches Gesetz 127.
Fluoreszenz 57.
Fluorophore 57.
Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei Explosionen 181.
Frauenhofersche Linien 51.
Freie Energie, chemische Reaktionen 185.
— Messung derselben 186.

G.

Galvanische Elemente aus Metallelektroden 219.
— Typen derselben 226.
Gasionen, Entstehung und Eigenschaften derselben 67.
— Bildung durch chemische Prozesse 69.
Gasketten 220.
Gaskonstante 78.
Gasmoleküle, Geschwindigkeit derselben 91.
Gefrierpunktserniedrigung 150.
Gefrierpunkt von Gemischen 159.
Gekuppelte Reaktionen 172.
Gel 138.
Geradliniger Durchmesser, Regel vom 88.
Gewicht 3.
Gibbsche Phasenregel 168.
Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Dampfraum und Flüssigkeit 102.
Gleichgewichtsdiagramm, vollständiges 119.
Gleichgewicht, Einfluß von Nebenreaktionen 164.
Gleichgewicht, kinetisches in gasförmigen 161, 162.
— in flüssigen Stoffen 163.
— in festen Stoffen 164.
Gleichgewicht, singuläres vollständiges 168.
— unvollständiges heterogenes 167.
— vollständiges heterogenes 166.
Gravitationsgesetz von Newton 2. 5.
— Korrektion desselben 3. 5.
Gravitationskonstante 3. 9.
Gravitation, Wirkungsweise derselben 2.
Grothußsche Theorie 192.

H.

Halbdurchlässige Wände 144.
Henry's Gesetz 129.
Helmholtz'sche Regel der E. M. K. aus der Wärmetönung 227.
Hittorf'sche Überführungszahl 196.
Hydrolyse 212.

I.

Indikatoren, Theorie derselben 209.
Induktion, photochemische 54.
Ionen, absolute Geschwindigkeit 197.
— Absorptionsspektrum derselben 52.
— elektrische Ladung derselben 199.
Ionen, komplexe 201.
— Wasseranlagerung an die 200.
Irreversible Vorgänge 17.
Isomerie, geometrische 32.
— gewöhnliche 31.
— optische 33.
Isotonische Lösungen 145.

K.

Kanalstrahlen 66.
Kapillarkonstante 98.
Katalysatoren 178.
Kathodenstrahlen 64.
— Geschwindigkeit derselben 65.
Kilowattstunde 12.
Kinetische Gastheorie, Grundvorstellung derselben 91.
Kinetisches Gleichgewicht in Gasen 161. 162.
— in flüssigen Systemen 163.
— in festen Systemen 164.
Kinetisches heterogenes System 176.
Kinetische Theorie der festen Körper 112.
Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen 194.
Kolloidbewegung 189.
Kolloide 137.
Kompressibilität fester Körper 118.
Kompressionsarbeit bei adiabatischer Volumänderung verd. Gase 81.
— bei adiabat. Volumänder. konzentrierter Gase 85.
— bei isothermer Volumänderung verd. Gase 80.
— bei isothermer Volumänder. konzentrierter Gase 84.
Kondensierte Systeme 169.
Kontraktion von Salzen bei der Auflösung 96.
Konzentrationskette 218.
Koppsche Regel 44.
Krafteinheit 4.
Kristallinischer Zustand 110.
Kristallsysteme 111.
Kritische Daten bei gasförmigen und flüssigen Körpern 87.
— bei festen Körpern 122.

Kritische Daten. Bestimmungsgleichung derselben 87.
Kryohydrat 160.

L.

Längeneinheit 2.
Leitfähigkeit, Einheit derselben 193.
— Abhängigkeit von äußeren Einflüssen 195.
— molekulare 193.
— Temperaturkoeffizient derselben 195.
— der Elektrolyte 193.
— der Flammengase 69.
Lichtäther 62.
Lichtbrechungsvermögen 58.
Lichtenergie 12.
Lichtwirkung, chemische 53.
Linearer Ausdehnungskoeffizient 113.
Linienspektrum 49.
Literatmosphäre 9.
Löslichkeitsbeeinflussung der Elektrolyte 208.
Löslichkeitserniedrigung durch Zusätze 152.
Löslichkeitsverhältnisse fester Körper, Einfluß der Korngröße 132.
Lösungen, physikalische Eigenschaften derselben 133.
Lösungstension der Gase 220.
— der Metalle 217.
Lösungsverhältnisse von Gasen 129.
— von Flüssigkeiten 130.
— von festen Körpern 131.
Lösungswärme 139.

M.

Magnetische Eigenschaften der Elemente 62.
Materie, Teilbarkeit 19.
— Unzerstörbarkeit derselben 19.
— Raumerfüllung 2.
Masseneinheit, absolute 4.
— gewöhnliche 3.
Massenwirkungsgesetz 161.
— Anwendung auf die Elektrolyte 205.
Maxwellsche Regel 60.
Mechanische Energie 7.
Metalle 117.
— ihre Lösungspotentiale 217.
Metamerie 31.
Moleküle, absolute Größenverhältnisse und Gestalt 46.
Molekülverbindungen 39.
Molekularattraktion 5.
Molekulargewicht, verschiedene Bestimmungsmethoden desselben 35. 152.
Molekulargröße der 3 Aggregatzustände 38.
Molekularrefraktion 59. 61.
Molekularvolumen 43.

N.

Neutralisationswärme 214.
Normalkerze 12.

O.

Ohm 12.
Osmotischer Druck verdünnter Lösungen 145.
— konzentrierter Lösungen 154.
— Messungen desselben 146.
Osmotischer Druck und Dampfdruck, ihre Beziehungen zueinander 148.
Oxydations- und Reduktionsketten 221.

P.

Passivität der Metalle 220.
Periodisches System der Elemente 25.
Perpetuum mobile 6.
Phosphoreszenz 57.
Phasenverschiebung durch Druck 120.
Polarisationsebene, Drehung derselben 60.
— magnetische Drehung derselben 61.
Polymerie 35.
Polymerisation, Einfluß von Wärme und Druck auf dieselbe 37.
Polymerisationszustand reiner Flüssigkeiten, Nachweis desselben 86.
Polymorphie kristallisierter Salze 117.
Proportionen, Gesetz der konstanten 20.
— der multiplen 20.
Prout'sche Hypothese 24.

R.

Radioaktive Atome, Zerfall derselben 74.75.
— Strahlung, Quelle derselben 70.
Radiumstrahlen, Energie derselben 75.
Raumerfüllung der Flüssigkeiten 99.
Reaktionsgeschwindigkeit, äussere Einflüsse auf dieselbe 175.
— Änderung mit der Temperatur 179.
— Formulierung derselben 184.
— mono-, bimolekularer Lösungen usw. 170.
Reaktionsisochore 183.
— Integrationskonstante derselben 187.
Reaktionsisotherme 183.
Reaktionsordnung, Bestimmung derselben 171.
Reduktions- und Oxydationsketten 221.
Refraktion, molekulare 59.61.
— spezifische 58.
Reibung, innere, von Flüssigkeiten 101.
Reststrom 224.
Reversible Vorgänge 16.
Röntgenstrahlen 66.
Rotationskonstante, spezifische 61.

S.

Schmelzwärme 124.
— Änderung derselben mit der Temperatur 125.
Sekundäre Vorgänge bei der Elektrolyse 223.
Siedepunktserhöhung 149.
— theoretische Berechnung derselben 149.
Singulär heterogenes Gleichgewicht 168.

Sol 138.
Spezifische Wärme fester Körper 113.
— der Flüssigkeiten 100.
— der Gase bei konstantem Druck 79.
— bei konstantem Volumen 79.
Spezifische Wärmen der Gase, Verhältnis beider zueinander 79.
— Abhängigkeit von der Temperatur 80.
Spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe 108.
Sterentheorie von Schröder 45.
Stöchiometrische Regeln für Siedetemperaturen 104.
Stromleitung, Mechanismus derselben 191.

T.

Tautomerie 32.
Temperatur 9.
— Messung derselben 10.
Temperaturfall der Wärme 16.
Temperaturfall, Arbeitsleistung beim 16.
Temperaturskala, absolute 10.
Temperaturskalen, Vergleich derselben 10.
Thomson'sche Regel zur Berechnung der E.M.K. aus der Wärmetönung 226.
Trouton und Deprezsche Regel 106.
Typentheorie 28.

U.

Übersättigungszustand 133.
Überspannung der Gase 225.
Umwandlungsenergie, latente 13.
— Temperaturkoeffizient derselben 13.
Unitarische Theorie 28.
Unvollständig heterogenes Gleichgewicht 167.
Unvollständige Reaktionen, Verlauf derselben 174.

V.

Valenz, chemische 29.
Verbrennungstemperatur bei Explosionen 180.
Verbrennungswärme organischer Verbindungen 179.
Verdampfungswärme 105.
— Änderung derselben mit der Temperatur 107.
Verteilung einer Basis zwischen zwei Säuren 211.
Verteilungssatz von Berthelot und Jungfleisch 142.
Vollständig heterogenes Gleichgewicht 166.
Volt 12.
Volumeinheit 2.
Volumenergie der Gase 8.
Volumkontraktion von Salzlösungen 201.

W.

Wärme-Äquivalent, mechanisches 11.
— elektrisches 12.
Wärmeenergie 9.
Wärmesummen, Gesetz der konstanten 178.
Wärmetönung, Messung und Berechnung derselben 177.
— Veränderung derselben mit der Temperatur 178.
— als Maßstab chemischer Energie 186.
Watt-Sekunde 12.
Wertigkeit, chemische 29.
Wirbelatome, Thomson'sche Theorie derselben 65.

Z.

Zeeman'sches Phänomen 51.
Zeiteinheit 4.
Zersetzungsspannung 223.
— und Löslichkeit, Beziehungen derselben zueinander 228.
Zustandsgleichung verd. Gase 77.
— von van der Waals 82.
— korrespondierender Zustände 89.

